



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et
Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

N° d'enregistrement

/ / / / /

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique.

Thème

**Simulation et modélisation d'élimination d'un colorant
bleu de méthylène par un déchet agroalimentaire
(Coquilles d'arachide).**

Par :

SEBROU Wafa

SEBGAG Sana

Devant le jury :

Melle. RAACHE Imene

MCB

Univ. Ghardaïa

Examineur

Mme. MOULAY Karoumia

MAA

Univ. Ghardaïa

Examineur

Dr. BEN CHEIKH. S Eddine

MCB

Univ. Ghardaïa

Encadreur

Année universitaire 2020/2021



Remercîment

Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur *Dr. BEN CHEIKH Salah Eddine*. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous remercions aussi *M. Aouf Djaber* et *Mme. Imane Derbali* pour leur aide pendant la réalisation de cette mémoire.

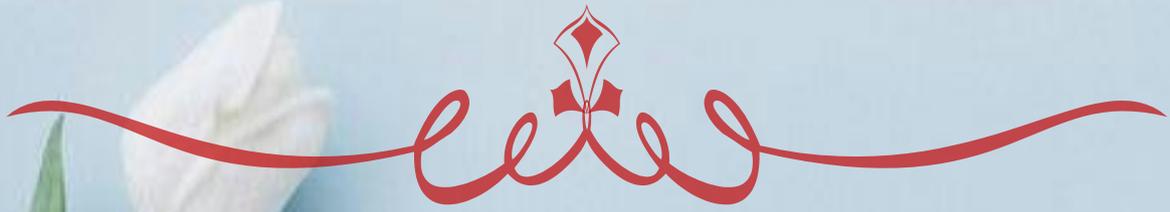
Nous remercions aussi *Mlle.Zineb HadjOmar, M.Bachir* pour leur encouragement et leur aide à la cour de la réalisation de ce travail.

En guise de reconnaissance, Nous tiens à témoigner nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin au bon déroulement de notre Mémoire de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail.

Nous remercions aussi Les Membre de Jury, *Melle. Imene Raache* et *Mme. Karoumia MOULAY* Pour Accepte d'examiner et de critiquer notre Travaille. Nous sommes particulièrement reconnaissants et honorés de les avoir parmi le jury pour cette mémoire.

Enfin, Nous n'oserions oublier de remercier tout le corps professoral d'Université de Ghardaïa, Spécialement les Enseignants de Spécialité de génie chimique pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études.

Merci...



Je dédié ce travail a,

A mes chers *parents*, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chers frères, *Farouk, AbdelHakim, Abd Elhadi, Azeddine*, pour leur appui et leur encouragement.

A Mes Collègues de spécialité génie chimique, Spécialement, *Noura, Ikram, brahim, Abd Elrahmane*, pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A mes Amies, *Siham, loubna, Omelkheir*.

A Mes enseignants.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

À mon chat, *Manouse*.

Merci d'être toujours là pour moi.

Wafa



Je dédié ce travail a,

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Mes sœurs et frères, *Kheira, Safa, Ahmed, Mohammed*, Pour leur appui et leur encouragement.

Mes tantes, *Massouda, Amina*, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A, *AbdelSammed*, Pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A tout la famille *SEBGAG et CHENINI*

A Mes enseignants.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Sana....



Résumé

Notre étude vise à tirer de profit du gaspillage alimentaire en l'utilisant comme matériau adsorbant naturel pour se débarrasser des colorants industriels, où nous avons mené une réaction d'adsorption du colorant bleu de méthylène par des coquilles d'arachide car il est disponible et peu coûteux.

Pour atteindre notre objectif d'obtenir le meilleur rendement d'adsorption, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite.

L'exploitation des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption peut être régie par les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Pour évaluer et optimiser le rendement d'adsorption nous avons basé sur un plan d'expériences de type « BOX-BEHNKEN » on a choisi les facteurs suivants : masse de matériau adsorbant, concentration de bleu de méthylène, pH , vitesse d'agitation, température, la force ionique des sels dans le milieu aqueux. Après avoir étudié la simulation et le modèle mathématique de l'adsorption dans le champ expérimental proposé, nous recevons le rendement le plus élevé de 97 % dans les conditions expérimentales suivantes : masse de matériau adsorbant (1,5 g), concentration de bleu de méthylène (40 mg/l), pH 11, température (65 °C), force ionique (0 mg/l), vitesse d'agitation (165 T/min) .

Mots-clés : Déchets alimentaires, adsorbant, bleu de méthylène, adsorption, Box- Behnken, modélisation, simulation.

ملخص

تهدف دراستنا إلى تمييز المخلفات الغذائية من خلال استخدامها كمادة مازة طبيعية للتخلص من الملونات الصناعية, حيث أجرينا تفاعل امتزاز للملون أزرق الميثيلين بواسطة قشور الفول السوداني وذلك لأنه متوفر وغير مكلف .
لتحقيق هدفنا المتمثل في الحصول على أفضل مردود للامتزاز، تم إجراء دراسة متساوي الحرارة وحركية الامتزاز, وقد أظهر استغلال متساوي الحرارة أن الامتزاز يمكن أن يحكمها متساوي حرارة Freundlich و Langmuir.
لتقييم وتحسين مردود الامتزاز اعتمدنا على أساس خطة التجارب نوع "BOX-BEHNKEN" حيث اخترنا العوامل التالية: كتلة المادة الماصة، تركيز أزرق الميثيلين، درجة الحموضة، سرعة التحريك، درجة الحرارة، والقوة الأيونية للأملاح في الوسط المائي.
بعد دراسة المحاكاة والنموذج الرياضي للامتزاز في المجال التجريبي المقترح ، تحصلنا على أعلى مردود 97% في ظل الظروف التجريبية التالية:
كتلة المادة الماصة (1.5 غرام)، تركيز أزرق الميثيلين (40 ملغ / لتر)، درجة الحموضة 11، درجة الحرارة (65 درجة مئوية)، القوة الأيونية (0 ملغ / لتر)، سرعة التحريك (165 دورة / دقيقة).

الكلمات المفتاحية: المخلفات الغذائية ,مادة مازة, أزرق الميثيلين, الامتزاز, المحاكاة والنمذجة BOX-BEHNKEN .

Abstract

Our study aims to derive a benefit from the food waste by using it as a natural absorbent material to eliminate industrial dyes, where we conducted an adsorption reaction of methylene blue dye by peanut shells which are widely available with very low prices.

To achieve our goal of obtaining the best adsorption yield, a study of isotherms and adsorption kinetics was made.

The exploitation of the adsorption isotherms has shown that adsorption can be governed by the Langmuir and Freundlich isotherms.

To evaluate and optimize the adsorption yield our plan was based on a type of experiments which is: "BOX-BEHNKEN" we chose the following factors: mass of adsorbent material, concentration of methylene blue, *pH*, stirring rate, temperature, and the ionic strength of the salts in the aqueous solution.

After studying the simulation and mathematical model of adsorption in the proposed experimental field, we have got the highest yield of 97% under the following experimental conditions: mass of adsorbent material(1.5 *g*), concentration of methylene blue (40 *mg/l*), *pH* 11, temperature (65 °C), ion force (0 *mg/l*), stirring rate (165 *t/min*).

Keywords: Food waste, adsorbent, methylene blue, adsorption, Box-Behnken, modeling, simulation

Liste des tableaux

Tableau 1: classification des colorants.	2
Tableau 2: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	17
Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	20
Tableau 4: les niveaux des facteurs étudiés.	42
Tableau 5: Les réponses mesurées.	42
Tableau 6: Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN » pour 3 facteurs.....	44
Tableau 7: Les paramètres de modèle de Langmuir1.	48
Tableau 8: Les paramètres de modèle de Freundlich.	49
Tableau 9: Coefficients de régression estimés pour la Q_m (Unité courante).	52
Tableau 10: Récapitulatif du modèle.	52
Tableau 11 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique	56
Tableau 12: la valeur estimée et la valeur expérimentale.	56
Tableau 13: Analyse de la variance du modèle quadratique de surface de réponse pour la variation de concentration ΔC	59
Tableau 14: Récapitulatif du modèle.	59
Tableau 15 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.	62
Tableau 16: la valeur estimée et la valeur expérimentale.	62
Tableau 17: les facteurs fixés	64
Tableau 18: Analyse de la variance du modèle quadratique de surface de réponse pour le rendement R.	65
Tableau 19: Récapitulatif du modèle.	65
Tableau 20 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.	68
Tableau 21: la valeur estimée et la valeur expérimentale.	69

Liste des figures

Figure 1: Exemple de colorant Azoïque. 3

Figure 2: Colorant anthraquinonique. 4

Figure 3: exemple de colorants triphénylméthanes. 5

Figure 4:Colorant indigoïdes. 5

Figure 5:exemple de colorant xanthènes. 6

Figure 6: Colorant phtalocyanines. 6

Figure 7: Colorant nitré..... 7

Figure 8: Colorant C.I. Acid red 27. 8

Figure 9: Colorant CI Basic green 4. 8

Figure 10:Colorant Azoïque insoluble..... 9

Figure 11:Colorant de cuve..... 10

Figure 12:Colorant direct..... 10

Figure 13:Colorant C.I.mordant bleue 9. 11

Figure 14 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles. 18

Figure 15: structure chimique du bleu de méthylène..... 19

Figure 16:Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [12]. 24

Figure 17:classification des isothermes d'adsorption. 26

Figure 18: lavage des coquilles d'arachide..... 36

Figure 19: des coquilles d'arachides séchées. 36

Figure 20:La solution mère avec les solutions filles..... 37

Figure 21:La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM..... 38

Figure 22:La loi de Beer Lambert..... 39

Figure 23: courbe d'étalonnage de BM à $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ 39

Figure 24: Espace expérimental. [91] 43

Figure 25:cube de plan de BOX-BEHNKEN (trois facteurs)..... 44

Figure 26: L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de BM..... 47

Figure 27:Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Langmuir..... 49

Figure 28:Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Freundlich. 50

Figure 29:Modèle de Pseudo 1 ^{er} ordre.....	51
Figure 30: Modèle de Pseudo 2 ^{eme} ordre.	51
Figure 31:Diagramme de pareto des effets normalises pour la reponse Qm.	53
Figure 32: Graphique des effets principaux pour Qm.	54
Figure 33: Diagramme des interactions entre C et m pour Qm.	55
Figure 34: Estimation de la réponse Qm dans le niveau haut des facteurs.....	56
Figure 35: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de concentration sur la Qm.	57
Figure 36: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la concentration et de pH sur la Qm.....	57
Figure 37: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet du pH et de la masse sur la Qm.	58
Figure 38:Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse ΔC	60
Figure 39:Graphique des effets principaux pour ΔC	61
Figure 40:Diagramme des interactions pour ΔC	61
Figure 41:Optimisation de la réponse ΔC	62
Figure 42: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de concentration sur la ΔC	63
Figure 43: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet du pH et de concentration sur la ΔC	63
Figure 44: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de pH sur la ΔC	64
Figure 45:Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse R.....	66
Figure 46:Graphique des effets principaux pour R.....	67
Figure 47:Diagramme des interactions pour R.	68
Figure 48:Optimisation de la réponse R.	69
Figure 49:Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la C et de VA sur R..	70
Figure 50:Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de VA sur R..	70
Figure 51:Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de C sur R.	71

Liste d'abréviation

BM : Bleu de méthylène.

CA : les coquilles d'arachide.

POA : Procédé d'Oxydation Avancée.

DL : la dose létale.

DCO : La Demande Chimique en Oxygène (mg O₂ /L).

C_{BM} : La concentration de Bleu de méthylène.

C₀ : La concentration initiale.

C_e : La concentration d'équilibre.

m (déchets) : la masse de coquilles d'arachide.

pH : Le potentiel hydrogène.

T : la température.

C_{NaCl} : La force ionique (la concentration de Na Cl).

VA : la Vitesse d'agitation.

t : le temps.

Q_m : quantité de Bleu de méthylène adsorbée.

R : le rendement.

d : la désirabilité.

ΔC : la différence de concentration.

ANOVA : Analyse of variance.

Table des matières

Remercîment	
dédicace	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	I

CHAPITRE I : Les colorants

Introduction.....	1
I.1 Définition générale des colorants	1
I.2 L'origine des colorants	1
I.3 Classification des colorants	2
I.3.1 Classification selon la nature chimique	3
I.3.1.1 Les colorants azoïques	3
I.3.1.2 Les Colorants anthraquinoniques	4
I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanes.....	4
I.3.1.4 Les colorants indigoïdes.....	5
I.3.1.5 Les colorants xanthènes	5
I.3.1.6 Les phtalocyanines	6
I.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés	6
I.3.2 Classification tinctoriale	7
I.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques	7
I.3.2.2 Les colorants basiques ou cationiques	8

I.3.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles	9
I.3.2.4 Les colorants de cuve	9
I.3.2.5 Les colorants directs.....	10
I.3.2.6 Les colorants à mordants.....	11
I.4 Utilisation des colorants	11
I.5 Pollution des eaux par les colorants	12
I.6 Traitement des effluents colorés.....	14
I.6.1 Traitement biologique.....	14
I.6.1.1 Traitement aérobie	14
I.6.1.2 Traitement anaérobie.....	14
I.6.2 Traitements physico-chimiques	15
I.6.2.1 Coagulation/floculation.....	15
I.6.2.2 Adsorption sur charbon actif.....	15
I.6.2.3 Filtration sur membrane	16
I.6.2.4 Procédés d'oxydation avancés	16
I.7 Colorant étudié : le bleu de méthylène.....	19
I.7.1. Toxicité du bleu de méthylène.....	20
Conclusion	21

Chapiter II: phénomène d'adsorption

Introduction.....	22
II.1 Définition	22
II.2 Les types d'adsorption	23
II.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	23
II.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption).....	23
II.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	23
II.4 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	24

II.5 Isothermes d'adsorption	26
II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption	26
II.5.1.1 Classe L.....	27
II.5.1.2 Classe S.....	27
II.5.1.3 Classe H.....	27
II.5.1.4 Classe C	28
II.6 Modélisation de l'équation d'adsorption	28
II.6.1 Modèle de Langmuir	28
II.6.2 Modèle de Freundlich.....	29
II.7 Cinétique d'adsorption.....	29
II.7.1 Modèle cinétique de premier ordre (Lagergren)	29
II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	30
II.7.3 Diffusion intraparticulaire	31
II.8 Application d'adsorption.....	31
II.9 Biosorption.....	32
Conclusion	33

Chapiter III: matériels et méthodes

Introduction.....	34
III.1 Préparation de l'adsorbant (déchet)	34
III.1.1 Procèdes de préparation des coquilles d'arachide.....	35
III.1.1.1 Lavage	35
III.1.1.2 Séchage.....	36
III.2 Preparation du solution « adsorbat ».....	36
III.3 Spectre d'absorption de BM en UV-visible.....	37
III.4 La loi de Beer Lambert	38
III.5 Courbes d'étalonnage	39

III.6 Les Formule de calcul.....	40
III.7 Optimisation.....	41
III.7.1 Les plans d'expériences	41
III.7.2 Terminologies	41
III.7.3 Les niveaux de facteurs	41
III.7.3.1 Les facteurs étudiés	42
III.7.3.2 Les réponses mesurées	42
III.7.4 Unités codées et courantes	42
III.7.5 Espace expérimental.....	42
III.7.6 Plan de surface de réponse	43
III.7.7 Plan de BOX BEHNKEN	43
III.7.7.1 Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN »	44
III.7.8 Modèle mathématique postulé	45
III.8 Notions statistiques	45
III.8.1 Analyse da variance	45
Conclusion	47

Chapiter IV: matériels et méthodes

Introduction.....	47
IV.1 Effet de la concentration initiale.....	47
IV.2 Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption	48
IV.2.1 Modèle de Langmuir.....	48
IV.2.2 Modèle de Freundlich	49
IV.3 Cinétique d'adsorption de BM	50
IV.3.1 Modèle cinétique de 1 ^{er} ordre.....	51
IV.3.2 Modèle cinétique de 2 ^{eme} ordre	51
IV.4 Optimisation d'adsorption de BM	52

IV.4.1 Analyse des réponses (Q_m , ΔC et R).....	52
IV.4.1.1 Plan 1 : analyse de la réponse Q_m	52
IV.4.2 Analyse de la réponse ΔC	59
IV.4.2 Plan 2 :Analyse de la réponse R.....	64
Conclusion	72
Conclusion générale.....	74

References

Annexes

Introduction Générale

Introduction générale

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. [1]

La pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle tels que les colorants, métaux lourds, phénols, etc., ou agricole comme les pesticides et les engrais constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement un intérêt particulier à l'échelle internationale. Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vu leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. [2]

Ces colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile, sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. [3]

De ce fait, de nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques tels que l'adsorption, la filtration, la coagulation, la floculation et la séparation par membranes. Dans ce contexte, le procédé d'adsorption s'avère être une technique simple et efficace pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques en utilisant différents supports solides tels que les adsorbants naturels (déchets) en raison des avantages qu'ils procurent en termes de leur abondance, faibles coûts et économiquement rentables. [2]

Dans ce travail, le processus d'adsorption a eu lieu sur des coquilles d'arachide. Ces matériaux naturels sont disponibles en grandes quantités et peuvent être utilisés comme sorbants peu coûteux. En raison de leur faible coût. Et le bleu de méthylène comme modèle de colorant polluant en raison de sa très large utilisation.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

- ✚ Dans La première partie nous présentons des données bibliographiques sur la problématique étudiée où dans le premier chapitre, nous commençons par introduire les colorants et leur effet néfaste sur l'être humaine et l'environnement. Dans le deuxième, nous avons présenté l'adsorption et les facteurs influents sur la cinétique d'adsorption.
- ✚ La deuxième partie représente la partie expérimentale où nous présentons dans le premier chapitre, le matériel utilisé, les méthodes et le mode de préparation des solutions ainsi que la technique de caractérisation de sorbants et les notions statistiques de plan d'expérience « BOX-BEHNKEN ».

Enfin les résultats obtenus sont interprétés et clôturé par une conclusion générale.

CHAPITRE

Les colorants

Introduction

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [4].

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [5], ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [6]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Donc nous présentons dans ce chapitre la définition exact et l'origine des colorants, la classification et l'utilisation de ces éléments, ainsi que l'effet des colorants sur les eaux et finalement les traitements des effluents colorés.

I.1 Définition générale des colorants

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur.

Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments (en tant qu'additifs alimentaires), les matières plastiques.

Ils ne doivent pas être confondus avec les pigments. Ces derniers modifient aussi la couleur des substances auxquelles ils sont mélangés mais ils ne s'y dissolvent pas. Ils forment donc des mélanges hétérogènes et le plus souvent se dispersent sous forme de microparticules (parfois nanoparticules) dans des liquides ou des solides, Les pigments sont par exemple utilisés comme espèce colorante dans la plupart des peintures. [7]

I.2 L'origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la

peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile.

Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. [8]

I.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classifiés selon plusieurs manières comme : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau 1).

Tableau 1: classification des colorants. [9]

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique - Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application - Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique - Colorants basiques	Classe spéciale des colorants - Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

Les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou

inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique. Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorante est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par pigment et « *dyes* », respectivement. Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs. [10]

I.3.1 Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. [11]

I.3.1.1 Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N = N-$) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo ($-N = N-$) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo ($-N = N-$). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [12]

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 – 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [13]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

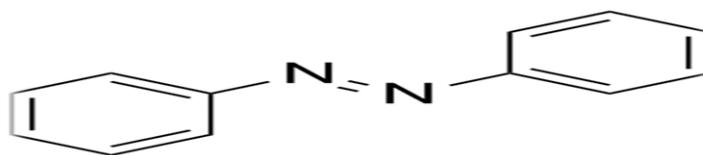


Figure 1: Exemple de colorant Azoïque.

I.3.1.2 Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau qu'ionique qui est le chromogène [14].

En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-antraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers [15].

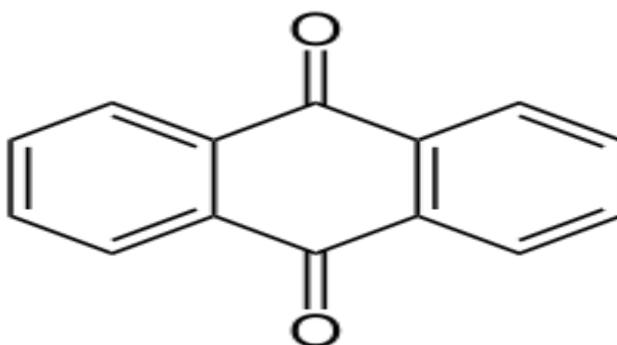


Figure 2: Colorant anthraquinonique.

I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas

à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [14].

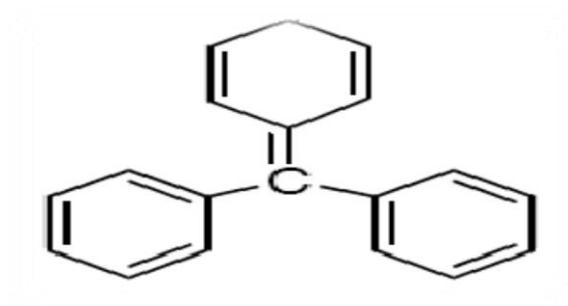


Figure 3: exemple de colorants triphénylméthanes.

I.3.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [16].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [17].

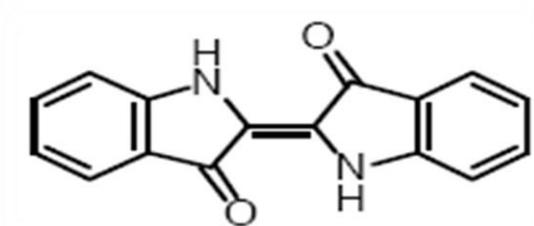


Figure 4:Colorant indigoïdes.

I.3.1.5 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [18].

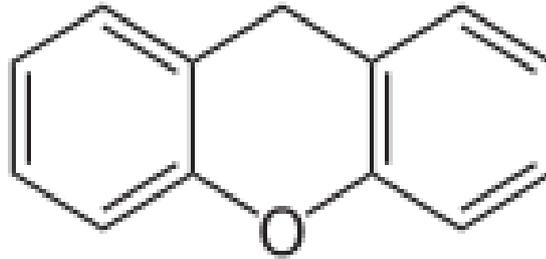


Figure 5: exemple de colorant xanthènes.

I.3.1.6 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (*Cu, Ni, Co, Pt, etc.*) [14]

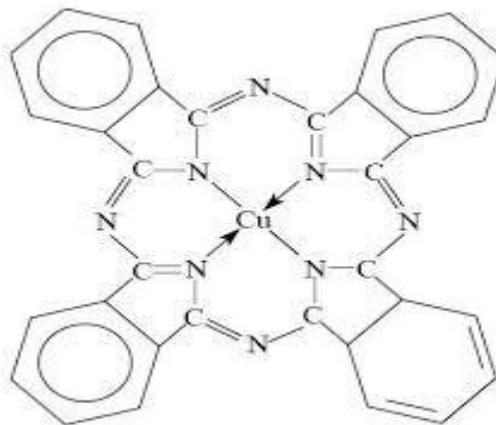


Figure 6: Colorant phtalocyanines.

I.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [14].

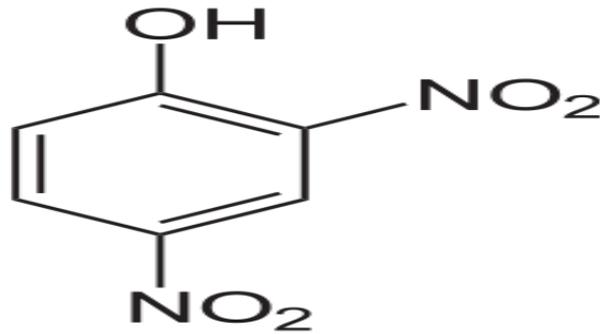


Figure 7: Colorant nitré.

I.3.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [19].

Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [14].

I.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [20]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [17].

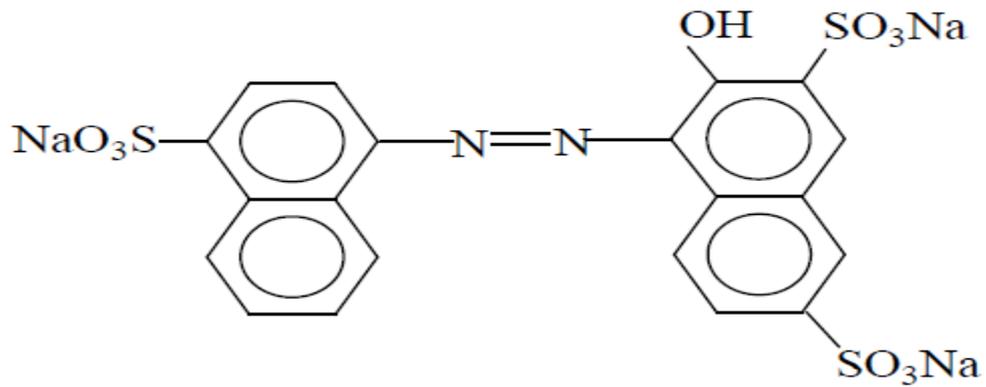


Figure 8: Colorant C.I. Acid red 27.

I.3.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.

Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [21].

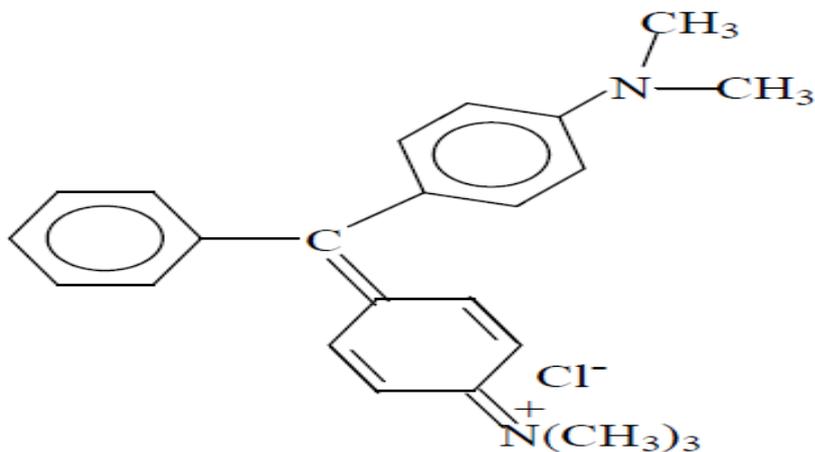


Figure 9: Colorant CI Basic green 4.

I.3.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant).

Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [17].

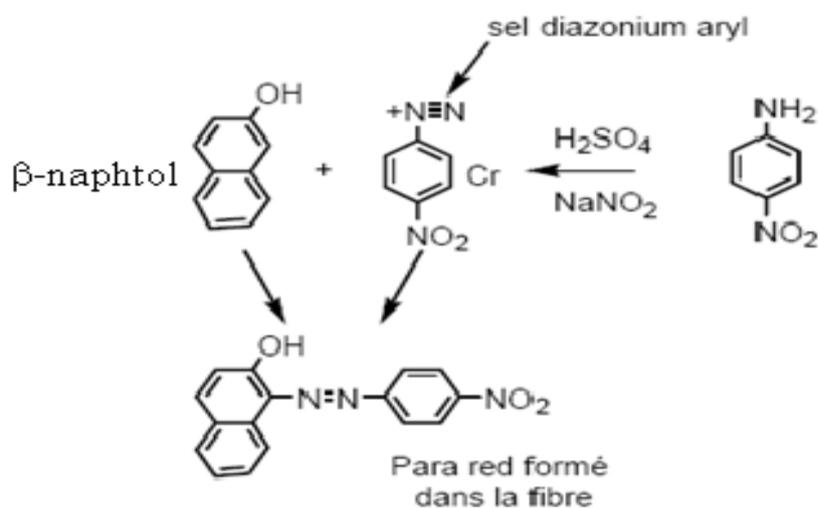


Figure 10: Colorant Azoïque insoluble.

I.3.2.4 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline.

La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [14].

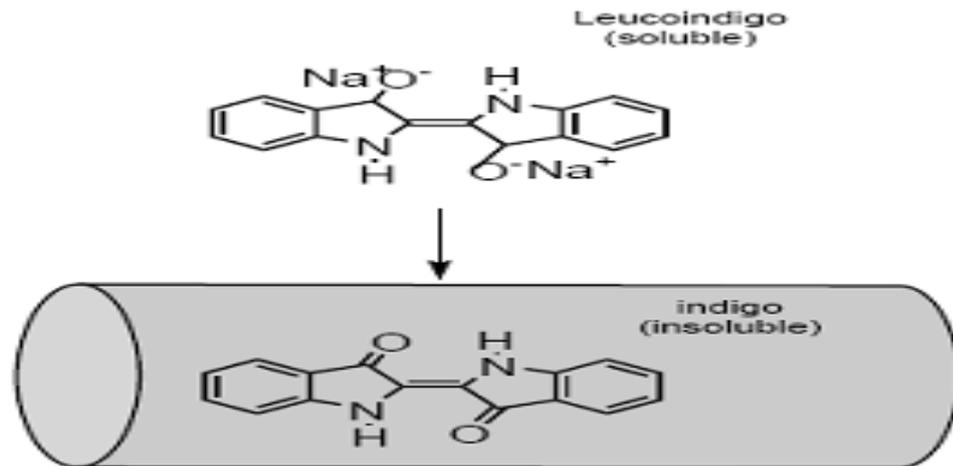


Figure 11: Colorant de cuve.

I.3.2.5 Les colorants directs

Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates [15].

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

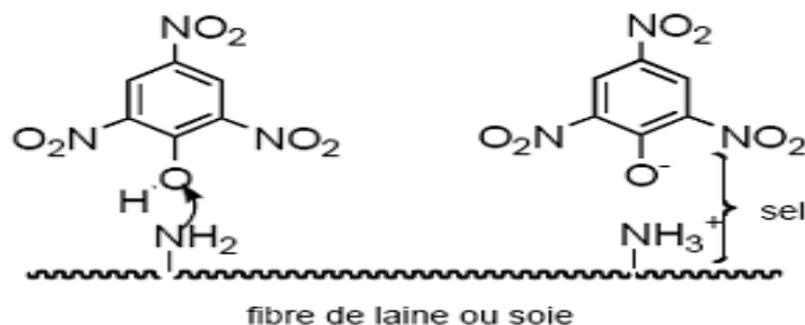


Figure 12: Colorant direct.

I.3.2.6 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [17].

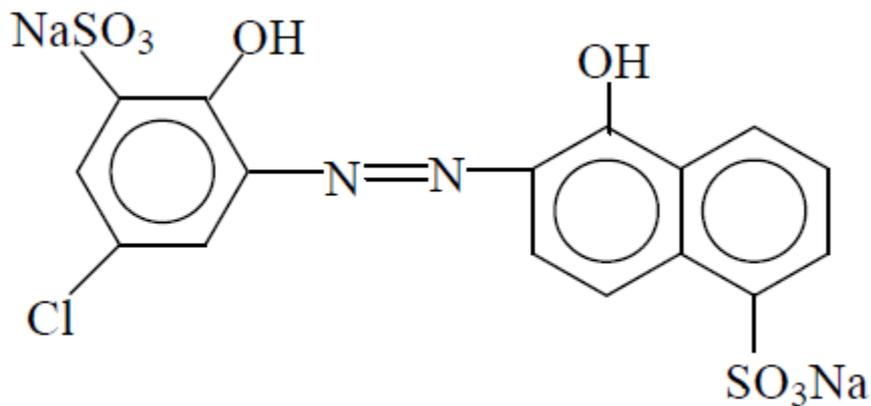


Figure 13: Colorant C.I. mordant bleue 9.

I.4 Utilisation des colorants [22]

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.5 Pollution des eaux par les colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux, est surtout sur l'environnement comme les eaux.

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [23].

A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux.

Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement.

On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [24].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé.

Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux.

Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [25].

De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL 50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [26]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte est des U.S.A [27].
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l .
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [28].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de $0,1\text{ mg/l}$ et 2 mg/l respectivement [29].
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [28].
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même

famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [30].

I.6 Traitement des effluents colorés

I.6.1 Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [31].

I.6.1.1 Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [32].

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [33].

La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

I.6.1.2 Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une *DCO* relativement élevée.

Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage.

Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [32;34;35] ,Ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10 – 20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.6.2 Traitements physico-chimiques

I.6.2.1 Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [36 ;37]

Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [17].

I.6.2.2 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [38].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [24]. Il est prévu dans le prochain chapitre de présenter d'autres adsorbants dont l'application est moins onéreuse en l'occurrence les tiges de dattes utilisées dans cette étude entre autres. Une étude bibliographique sur ces biomatériaux ainsi que l'adsorption de colorants seront présentées.

I.6.2.3 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semipermeable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après [39], parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon [40], l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [41]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de *DCO* et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [24]. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [42].

I.6.2.4 Procédés d'oxydation avancés

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet OH$. En effet, le radical $\bullet OH$ ($E^\circ = 2,8 V/ESH$ à $25^\circ C$) est un oxydant plus puissant que le peroxyde

d'hydrogène $H_2O_2(E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C})$ ou l'ozone $O_3(E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C})$. Le tableau II-4 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH à } 25^\circ\text{C}$) [43].

Tableau 2: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [44].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de $10^8 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ [45 ;46].

Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure suivante.

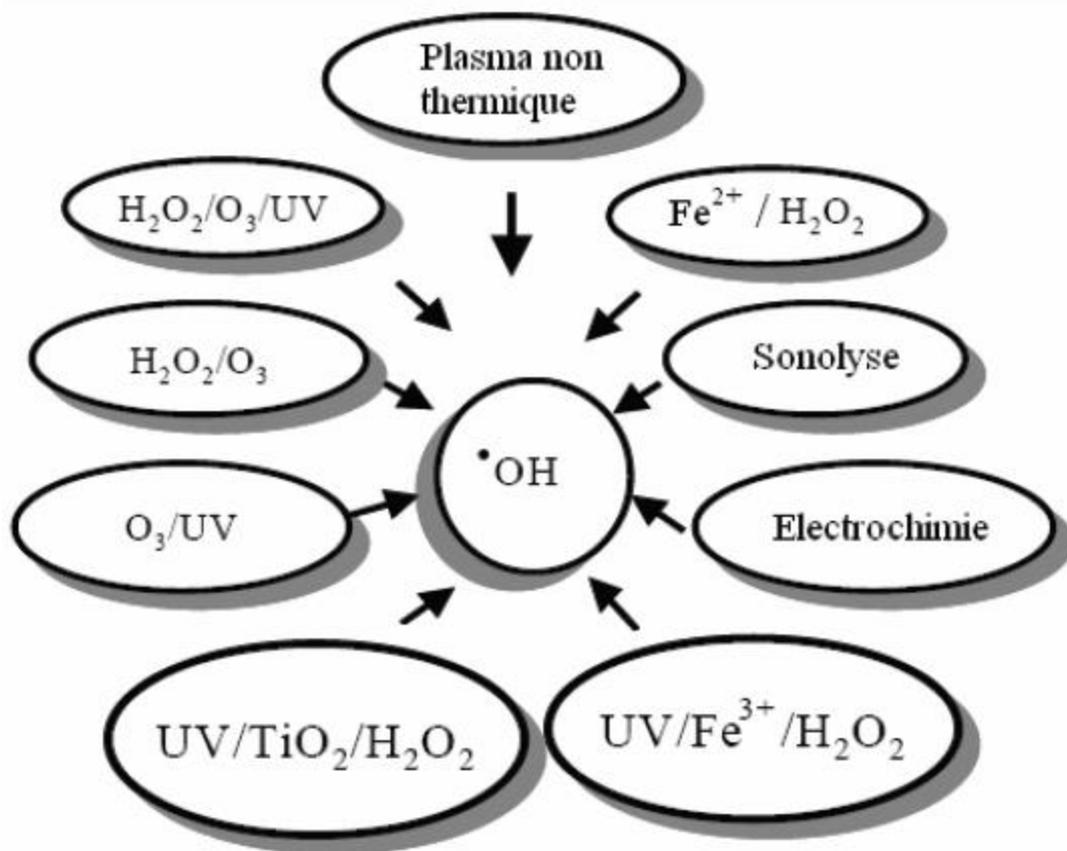


Figure 14 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique etc. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière *UV*, le *pH*, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet OH$ par des composés organiques et/ou inorganiques [47].

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques.

I.7 Colorant étudié : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (chlorure de méthylthionine) est un composé chimique aromatique hétérocyclique de formule moléculaire ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) avec le nom chimique [Chlorure de 3, 7-bis (diméthylamino) -phénazathionium Chlorure de tétraméthylthionine] [48] , [49].

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant thiazine cationique bleu foncé à l'état oxydé alors qu'il est incolore sous sa forme réduite (bleu de leucométhylène).

Le BM et le bleu de leucométhylène existent en tant que couple redox en équilibre et forment ensemble un système d'oxydoréduction réversible ou un couple donneur-accepteur d'électrons. [48]

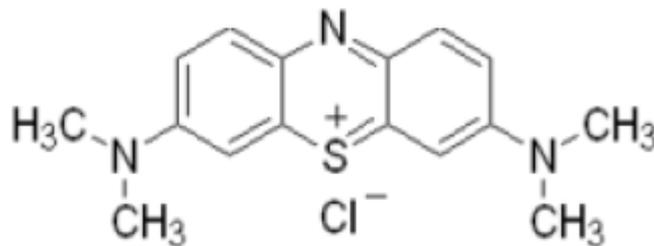


Figure 15: structure chimique du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns [50] :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers.
- Intenses.
- Un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.)
- ... etc.

Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}Cl N_3 S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g. L⁻¹) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	665

I.7.1. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [51]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [52].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera :

- **Exposition externe** : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux.
- **Par l'inhalation** : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- **Par l'ingestion** : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

Conclusion

Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc...). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs établîtes qui induise des maladies comme le cancer. [53]

Dans la suite de notre travail, nous allons donner des résultats encourageants concernant l'élimination de BM par l'adsorption.

CHAPITRE II

Phénomène d'adsorption

Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche. En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays, où notamment les résidus de l'agriculture représentent une part importante [54].

II.1 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [55-57]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [56-58].

II.2 Les types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [59]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 *Kcal/mol* [60].

II.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 *kcal/mol* [59]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [61]. La physisorption est rapide et réversible.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

II.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 16 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. [62]

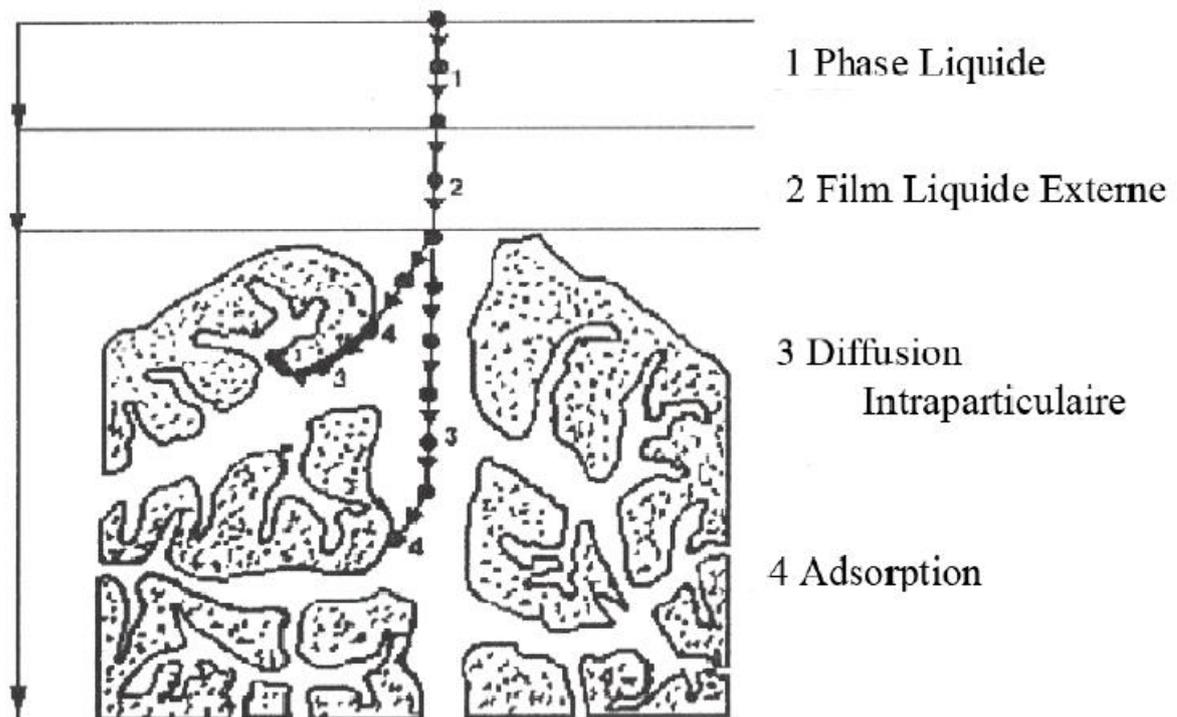


Figure 16: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [12].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [14]:

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.4 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et

celles du milieu (force ionique, pH , température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [63].

a) Taille des molécules adsorbés

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique ($-COOH$) et hydroxyle ($-OH$) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [64].

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique [65].

c) pKa

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qu'interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [66 ;67]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques [68]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [69 ;70]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

II.5 Isothermes d'adsorption [71]

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

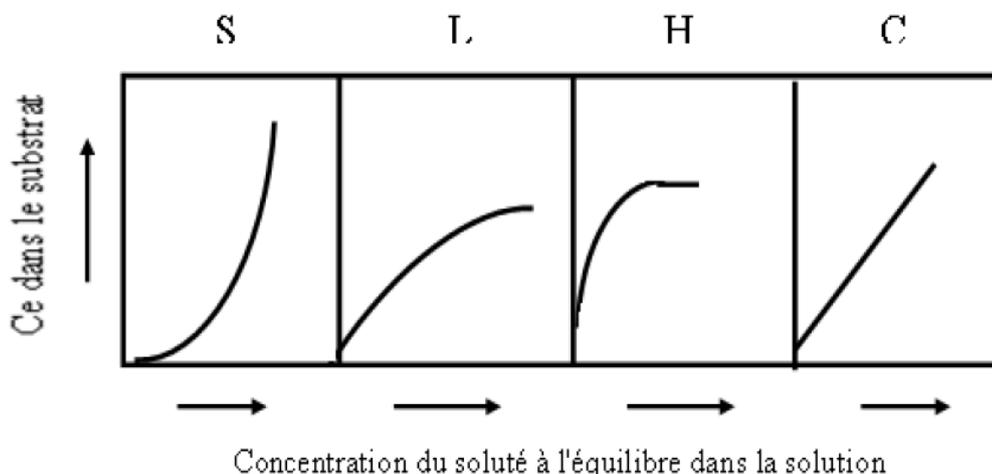


Figure 17: classification des isothermes d'adsorption.

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.5.1.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

II.5.1.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

II.5.1.3 Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont

très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

II.5.1.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

II.6 Modélisation de l'équation d'adsorption

II.6.1 Modèle de Langmuir

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir [72].

Le modèle de Langmuir est caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Ces sites ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme peut être modélisée par l'Equation [72] :

$$q_e = \frac{q_{max} \times K \times C_e}{1 + K \times C_e}$$

Avec :

- q_e : Est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en ($mol/kg CA$) de charbon actif
- C_e : Est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en ($mol.m^{-3}$)
- K est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$). Elle dépend de la température et donne une indication sur

l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.

- q_{max} : Est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption ($mol/kg CA$).

II.6.2 Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich :

$$q_e = K \times C_e^{1/n}$$

- ✚ Ou k et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température [72].

II.7 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière [73].

II.7.1 Modèle cinétique de premier ordre (Lagergren) [73-76]

- ✚ Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique de premier ordre :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

- ✚ L'intégration de cette équation entre 0 et t , nous donne l'équation

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

- Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées ($mg.g^{-1}$) à l'équilibre et à l'instant t .
- K_1 : Est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .
- La valeur de q_t est obtenue par la relation

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V$$

Avec :

C_t : Concentration résiduelle de la solution ($mg.L^{-1}$) à l'instant t .

C_0 : Concentration initiale de la solution ($mg.L^{-1}$).

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant en solution (g).

II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle de second ordre suit l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

- Qui a pour solution : $\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \times t$
- Et s'écrit sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 \times K_2} + \left(\frac{1}{q}\right) \times t$$

K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

Notons que K_2 et q_e sont déterminés en traçant $\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right)$ en fonction de t [77].

II.7.3 Diffusion intra-particulaire [78]

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Ce modèle a un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est déterminé par l'équation suivante

$$q = K_{int} \times t^{1/2} + C$$

Avec :

K_{int} : Constante de la vitesse de diffusion ($mg/g \cdot h^{-1/2}$).

C : ordonnée à l'origine.

II.8 Application d'adsorption [79]

Le phénomène d'adsorption trouve un certain nombre d'applications. Les applications importantes sont données comme suit.

- **Production de vide poussé**
- **Dans les masques à gaz :** Cet appareil est utilisé pour adsorber les gaz toxiques (par exemple oxyde de soufre, etc.) et ainsi purifier l'air pour respirer.
- **Pour la dessiccation ou la déshumidification :** ces substances peuvent être utilisées pour réduire / éliminer les vapeurs d'eau ou l'humidité présentes dans l'air. Le gel de silice et l'alumine sont utilisés pour la déshumidification des équipements électroniques.
- **Élimination de la matière colorante de la solution :**
 - Le charbon animal élimine les couleurs des solutions en adsorbant les impuretés colorées.
 - Le charbon animal est utilisé comme décolorant dans la fabrication du sucre de canne.
- **Catalyse hétérogène :** Les réactions catalytiques principalement hétérogènes se déroulent par adsorption de réactifs gazeux sur un catalyseur solide. Par exemple :
 - Le nickel en poudre fine est utilisé pour l'hydrogénation des huiles.
 - Du pentoxyde de vanadium finement divisé est utilisé dans le procédé de contact pour la fabrication d'acide sulfurique.

- **Séparation des gaz inertes :** En raison de la différence de degré d'adsorption des gaz par le charbon de bois, un mélange de gaz inertes peut être séparé par adsorption sur du charbon de coco à différentes basses températures.

II.9 Biosorption

La conception de la « biosorption » est multidimensionnelle et a évolué au cours des dernières décennies. Les difficultés d'une bonne définition du terme « biosorption » sont liées à l'existence de nombreux mécanismes, au biosorbant utilisé, aux facteurs environnementaux et à la présence ou l'absence de processus métaboliques dans le cas des organismes vivants. Elle est également affectée par l'expansion des domaines d'applications potentielles suggérées [80-82].

Le terme « biosorption » a été utilisé par différents auteurs pour un large éventail de processus, y compris la bioadsorption, la bioabsorption et la biosorption par la biomasse vivante ou morte, la bioaccumulation et un large éventail de substances, par ex. métaux, radionucléides et matières organiques. Cependant, la qualité et la productivité de la communication spécialisée dépendent dans une large mesure de la qualité de la terminologie employée. La sorption est un processus physico-chimique par lequel une substance se lie à une autre. Malgré le préfixe « bio » qui dénote l'implication d'une entité biologique, la biosorption est un processus physico-chimique qui peut être simplement défini comme l'élimination de substances de la solution par du matériel biologique. Cependant, la « sorption » du matériel biologique peut ne pas être aussi simple qu'on pourrait le penser. L'une des dimensions ici est la bioadsorption versus la bioabsorption. La sorption est un terme qui a été utilisé à la fois pour l'absorption et l'adsorption. La plupart des recherches sur la biosorption se concentrent encore sur les métaux et les éléments connexes et plusieurs auteurs l'ont souligné dans leur définition de la biosorption [81]. Cependant, la recherche et les applications sur la biosorption ont été étendues à l'élimination des matières organiques, par ex. colorants, à la récupération de protéines de haute valeur, de stéroïdes, de produits pharmaceutiques et de médicaments, et à l'enrichissement avec des micro-éléments, des compléments alimentaires biologiques et des engrais [80 ;82 ;83] Ainsi, le terme biosorption peut apparemment décrire tout système dans lequel une surface solide d'une matrice biologique interagit avec un sorbate entraînant la réduction de la concentration de sorbate de la solution [81].

Conclusion

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, en corps pur et en mélange. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût. La prédiction des propriétés reste un point faible des connaissances actuelles, qui sera sans doute corrigé dans les années futures grâce à l'essor de la modélisation moléculaire [84].

CHAPITRE III

Matériels et Méthodes

Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie Des Procédés de l'université de Ghardaïa.

L'étude expérimentale de l'adsorption en vue de l'élimination d'un colorant cationique, le bleu de méthylène présent en solution aqueuse, l'adsorption est faite sur un adsorbant brut considéré comme un déchet agricole : Les coquilles d'arachides.

Les coquilles d'arachides est un produit ayant probablement des capacités à fixer diverses molécules par adsorption. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une étude expérimentale sur les différents paramètres qui influencent le phénomène.

Nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption, et optimiser des facteurs qui influent sur le rendement par modélisation et simulation à l'aide de logiciels comme : Minitab V 19, Design Expert V 11.

III.1 Préparation de l'adsorbant (déchet)

Beaucoup de travaux sont déjà effectués en utilisant des matériaux naturels, à titre d'exemple les dérivés de déchets agricoles comme supports d'adsorption, tel que les peaux d'orange [85] tiges de maïs [86] et les sciures de bois d'eucalyptus [87].

Concernant le choix du déchet agricole utilisé comme adsorbant dans ce présent travail notamment les coques d'arachide, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- ✚ La disponibilité locale de ces substances en grande quantité.
- ✚ Leurs faibles coûts et ne sont pas destinées à une autre utilisation.

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ». Elle ne sera vraiment productive que dans les régions les plus chaudes. [88]



Figure 19: (1) Plante de cacahuètes

Figure 20 : (2) fruits d'arachide

Figure 21: (3) les coquilles d'arachide

III.1.1 Procèdes de préparation des coquilles d'arachide

III.1.1.1 Lavage

Au début d'opération, les coquilles d'arachide sont broyées par un mortier pour obtenir des morceaux de petite dimension.

10 grammes du déchet sont mis au contact avec 1 litre d'eau distillée dans un bécher pendant 15 minutes. Puis une agitation manuelle assure l'immersion du déchet peu dense (si non cette dernière flotte en surface) et les échanges avec la phase liquide.

Après filtration (au-dessus d'une simple passoire de cuisine), le déchet est rincé à l'eau distillée (avec plusieurs jets de pissette, toujours au-dessus de la passoire). L'opération se répète 8 fois jusqu'à avoir des filtrats incolores et sans turbidité.



Figure 18: lavage des coquilles d'arachide.

III.1.1.2 Séchage

Après lavage, On coupe des coquilles d'arachides en petits morceaux, puis séchés à l'air libre ensuite dans l'étuve à 50 – 60°C pendant 24 heures.



Figure 19: des coquilles d'arachides séchées.

III.2 Preparation du solution « adsorbat »

Le choix de colorant étudié BM répond aux critères suivants :

- ✓ Leurs solubilités élevées dans l'eau,

✓ L'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Une solution mère (100 mg/L), de 1 litre de volume a été préparée et conservée à l'abri de la lumière. Par dilutions appropriées, des solutions filles ont été obtenues. Les pesées nécessaires à la préparation des solutions ont été faites sur une balance sensible.

La solution mère de BM a été préparée par dissolution respective de leur sel dans de l'eau distillée. La courbe d'étalonnage de colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles dans les solutions aqueuses après l'adsorption du colorant sur les coquilles d'arachides.

III.3 Spectre d'absorption de BM en UV-visible

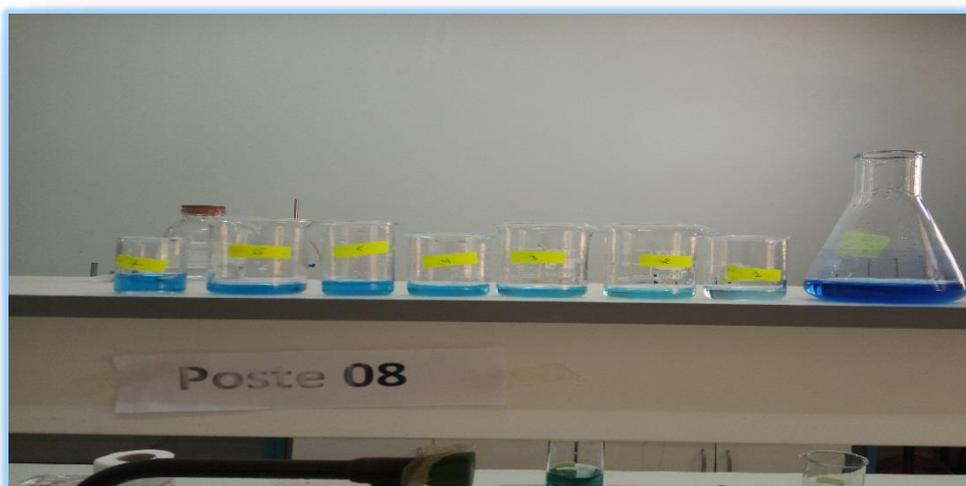


Figure 20: La solution mère avec les solutions filles.

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse quantitative qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

- Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UVILINE 9400C). La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM est de 664 nm.

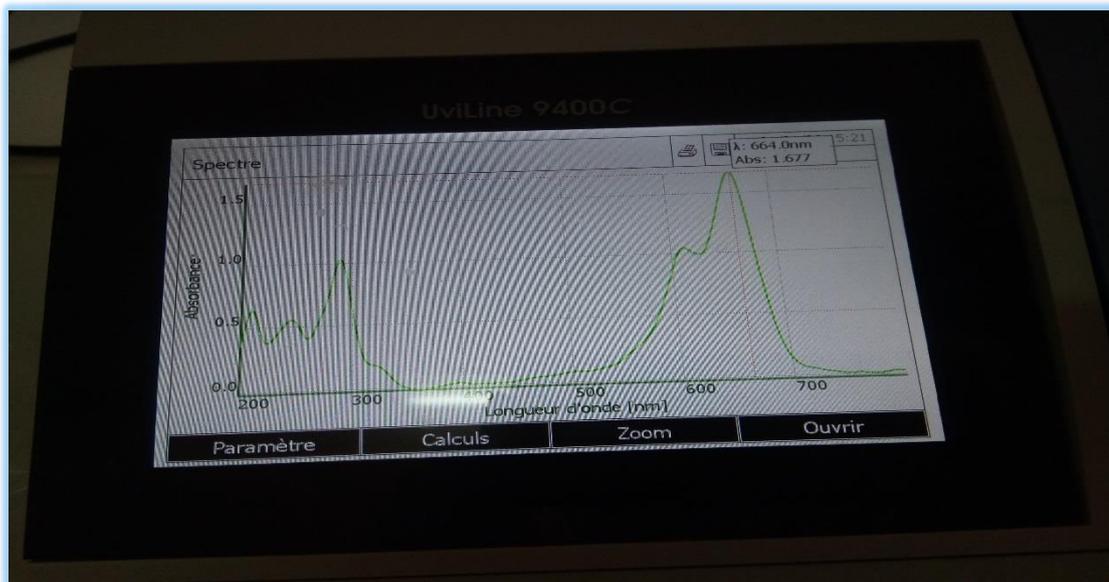


Figure 21: La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM.

III.4 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KCl$$

Avec :

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent(A).

I_0 : Intensité du faisceau incident (A).

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).

C : concentration massique du composé dosé(mol/l).

l : épaisseur de la cuve (cm).

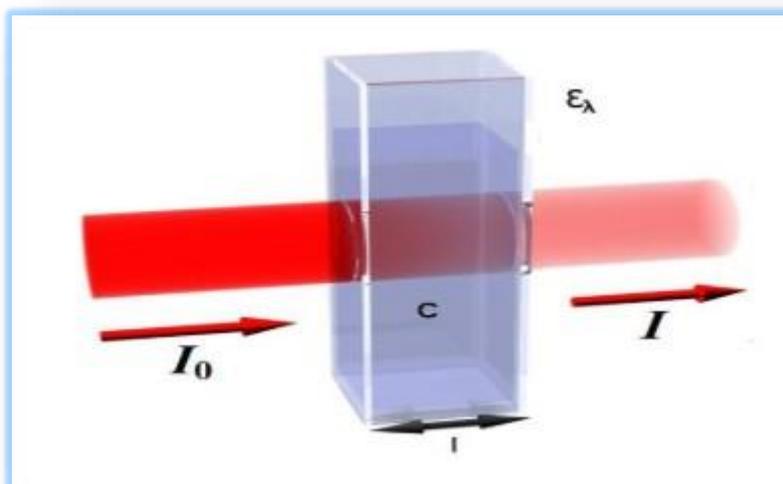


Figure 22: La loi de Beer Lambert.

- Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux [89 ;90].

III.5 Courbes d'étalonnage

La courbe d'étalonnage établie à partir des solutions diluées de colorant à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 664nm$, la figure montre une bonne linéarité de la fonction $Abs = f(C)$ et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode.

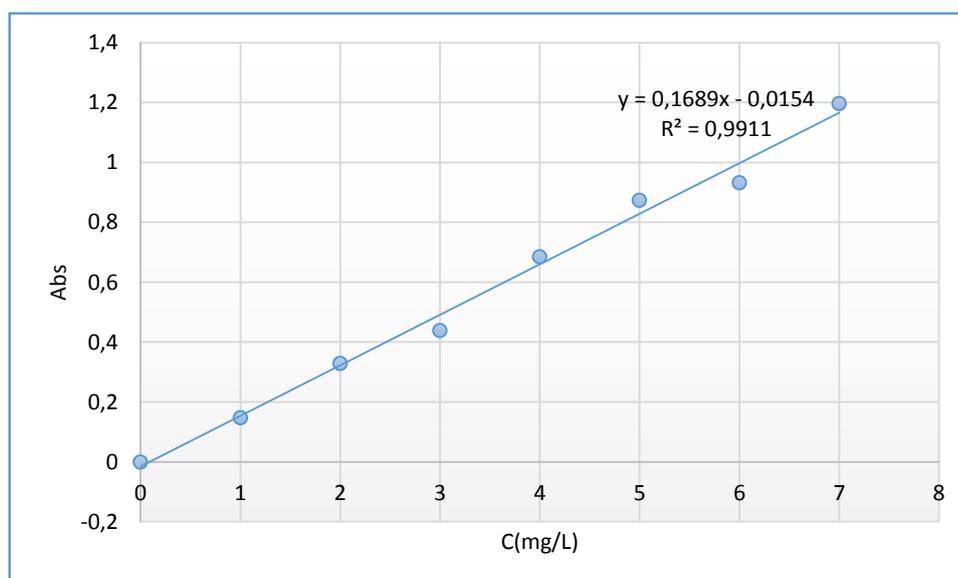


Figure 23: courbe d'étalonnage de BM à $\lambda_{max} = 664 nm$.

- Equation courbe : $Y = 0.1689 X - 0.0154$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9911$.

III.6 Les Formules de calcul

- Pour déterminer les concentrations résiduelles de BM dans la phase liquide à l'instant t, on utilise l'équation linéaire :

$$Y = 0.1689 X - 0.0154$$

Y : l'absorbance (A) à l'instant t.

X : la concentration résiduelle de BM à l'instant t.

- Pour calculer la quantité de BM biosorbée q_t (mg/g) à l'instant t:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

- C_0 : La concentration initiale (à t=0) de BM biosorbée dans la phase liquide (mg/l).
- C_t : la concentration de BM à l'instant t dans la phase liquide.
- m: masse de biosorbant sec (g).

- Pour calculer la quantité de BM à l'équilibre q_e (mg/g), on utilise la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots \dots \dots (2)$$

Ce: la concentration de BM dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l).

V: volume de la solution (L).

m: masse de biosorbant sec (g).

- Pour calculer le rendement de l'enlèvement de BM à l'instant t (%), on applique la formule:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \dots \dots \dots (3)$$

- Pour calcul la variation de concentration de BM après le phénomène d'adsorption on applique la formule suivante :

$$\Delta C = c_0 - c_e \dots \dots \dots (4)$$

ΔC : La variation de concentration (mg/L).

c_0 : La concentration initiale de BM (mg/L).

c_e : La concentration à l'équilibre (mg/L).

III.7 Optimisation

III.7.1 Les plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type

$$Y = f(X_i)$$

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

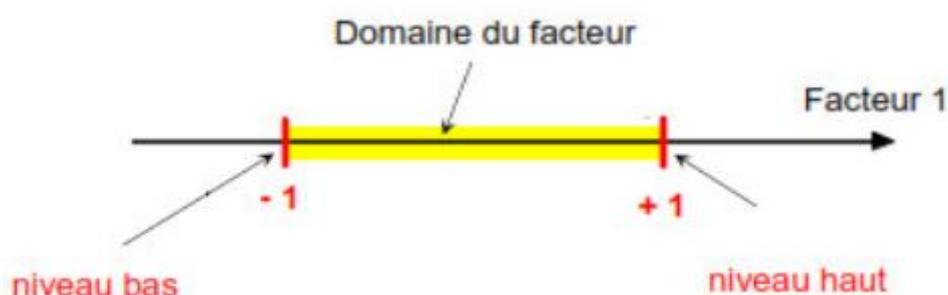
La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. [91]

III.7.2 Terminologies

La grandeur d'intérêt mesurée à chaque essai, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

III.7.3 Les niveaux de facteurs

Chaque facteur que nous avons représenté avec un axe gradué et orienté le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$.



III.7.3.1 Les facteurs étudiés

Tableau 4: les niveaux des facteurs étudiés.

Niveaux	C(BM)	m (déchets)	pH	T	C(NaCl)	Vitesse d'agitation
-1	5	0,2	2	30	0	0
0	22,5	0,85	6,5	47.5	0.05	115
+1	40	1,5	11	65	0.1	230

III.7.3.2 Les réponses mesurées

Tableau 5: Les réponses mesurées.

N	Réponse
(1)	Qm (mg/g)
(2)	ΔC (mg/L)
(3)	R (%)

III.7.4 Unités codées et courantes

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

- La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$(x = (A - A_0)/pas) [92]$$

x : La variable codée.

A : la valeur réelle.

A₀ : est la valeur centrale en unité courante.

Pas : la valeur du niveau -1 au niveau 0.

μIII.7.5 Espace expérimental

- Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes.
- Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

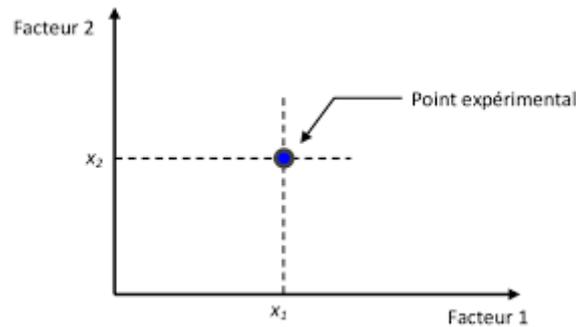


Figure 24: Espace expérimental. [91]

III.7.6 Plan de surface de réponse

Ces plans sont les plus employés car ils permettent le criblage des facteurs et conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes. Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés et où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré.

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2. [93]

III.7.7 Plan de BOX BEHNKEN

BOX et BEHNKEN ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : $-1, 0$ et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité.

On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de BOX-BEHNKEN pour trois facteurs est illustré par la figure suivante. Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de BOX-BEHNKEN pour 3 facteurs possède donc $12 + 3$ essais, soit 15 essais

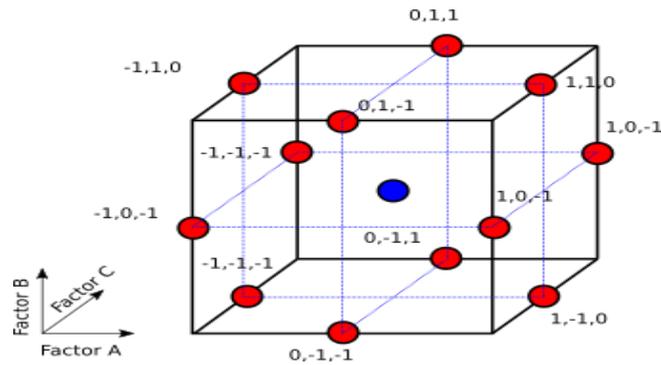


Figure 25: cube de plan de BOX-BEHNKEN (trois facteurs).

III.7.7.1 Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN »

Tableau 6: Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN » pour 3 facteurs.

N essais	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Réponse
1	+1	+1	0	y_1
2	+1	-1	0	y_2
3	-1	+1	0	y_3
4	-1	-1	0	y_4
5	+1	0	+1	y_5
6	+1	0	-1	y_6
7	-1	0	+1	y_7
8	-1	0	-1	y_8
9	0	+1	+1	y_9
10	0	+1	-1	y_{10}
11	0	-1	+1	y_{11}
12	0	-1	-1	y_{12}
13	0	0	0	y_{13}
14	0	0	0	y_{14}
15	0	0	0	y_{15}

- **-1** : niveau bas.
- **0** : centre.
- **+1** : niveau haut.

- Le 1er plan d'expérience mesure les deux réponses : Q_m et ΔC , Avec les trois facteurs : C (concentrations de BM), PH et la masse de CA. Et le 2^{ème} plan d'expérience mesure le rendement (R) avec les trois facteurs : la température, la force ionique (la concentration de Na Cl), et la vitesse d'agitation (VA).

III.7.8 Modèle mathématique postulé

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + L + \sum a_{ii} x_{ii}^2 + a_{ij} \dots x_i x_j \dots x_z$$

où:

- y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

- x_i : Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences. L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori". [91]

III.8 Notions statistiques [94] , [95]

III.8.1 Analyse de variance

➤ R-carré « coefficient de corrélation linéaire multiple »

Le R au carré (R^2) est une mesure statistique représentant la proportion de la variance d'une variable dépendante qui est expliquée par une ou plusieurs variables indépendantes dans un modèle de régression.

Le modèle ajusté est d'autant plus "proche" des réponses observées que R^2 est proche de 1. Un seuil classique consiste à valider le modèle dès lors que $R^2 \geq 0,95$ [96].

➤ **R-carré ajustée :**

La statistique R-carré ajustée, qui est plus appropriée pour comparer des modèles avec différents nombres de variables indépendantes. On peut aussi dire R-carré ajustée compare le pouvoir explicatif des modèles de régression qui contiennent différents nombres de prédicteurs.

➤ **Le R-carré prédit**

Le R-carré prédit indique dans quelle mesure un modèle de régression prédit les réponses pour de nouvelles observations. Cette statistique vous aide à déterminer quand le modèle correspond aux données d'origine mais est moins capable de fournir des prédictions valides pour les nouvelles observations.

➤ **P-value**

Une valeur p, ou valeur de probabilité, est un nombre décrivant la probabilité que vos données se soient produites par hasard (c'est-à-dire que l'hypothèse nulle est vraie).

Le niveau de signification statistique est souvent exprimé sous la forme d'une valeur p comprise entre 0 et 1. Plus la valeur p est petite, plus la preuve que vous devez rejeter l'hypothèse nulle est forte.

Une valeur p inférieure à 0,05 (généralement $\leq 0,05$) est statistiquement significative. Cela indique des preuves solides contre l'hypothèse nulle, car il y a moins de 5% de probabilité que la valeur nulle soit correcte (et les résultats sont aléatoires). Par conséquent, nous rejetons l'hypothèse nulle et acceptons l'hypothèse alternative.).

➤ **Désirabilité (D)**

La fonction désirabilité est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses. Cette fonction a été proposée par Derringer et Suich et elle figure dans de nombreux logiciels de plans d'expériences. Elle est très facile à utiliser et rend de grands services. Cette fonction varie de 0 à 1. La valeur 1 correspond à une satisfaction maximale, la valeur 0 à un refus complet.

➤ **Surfaces de réponse**

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse.

Conclusion

Les méthodes adoptées sont bien définies, tel que les préparations de notre échantillon, et l'utilisation de certaines formules de calcul, test cinétique, et après l'optimisation par le plan d'expérience qui facilite d'obtenir une modélisation et simulation du procédé de biosorption de BM avec un maximum de précision et un minimum d'expériences.

CHAPITRE IV

Resultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des expériences menées dans l'étude de l'adsorption du colorant anionique.

En premier lieu, nous présentons la courbe d'étalonnage de BM. Ensuite nous exposons les résultats de la cinétique d'adsorption, finalement nous avons discutés et interprétés les résultats des tous les effets des certains paramètres qui nous avons utilisé dans notre étude et qui sont optimiser par le plan d'expérience (BOX-BEHNKEN).

IV.1 Effet de la concentration initiale

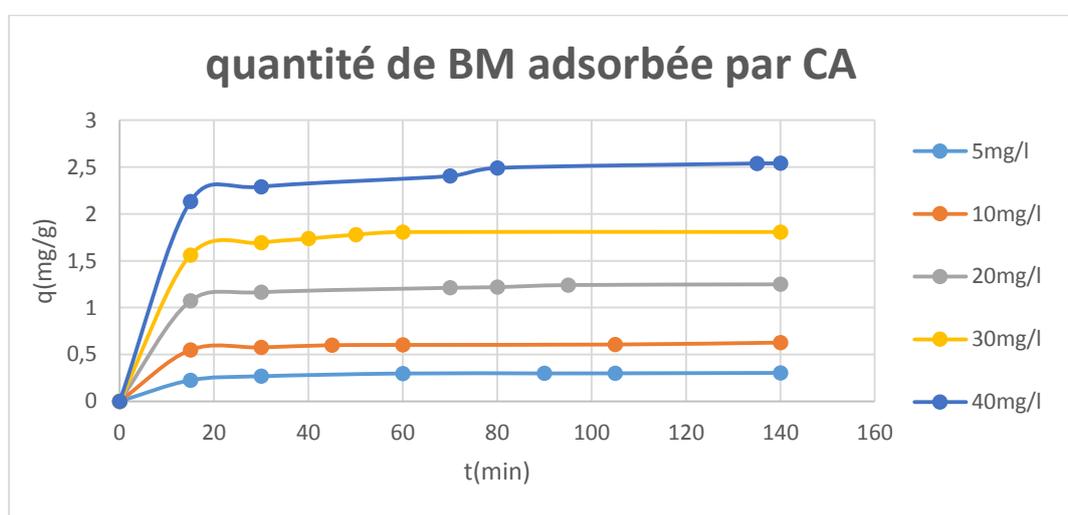


Figure 26: L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de BM.

On observe que la capacité de sorption augmente avec le temps, cela indique que la quantité de BM adsorbée par la CA est affectée par la concentration initiale.

A ce stade, la quantité de BM adsorbée par l'adsorbant était dans un état d'équilibre dynamique après une heure. Il a été observé qu'une augmentation de la concentration initiale en colorant conduit à une augmentation de la sorption de BM

L'adsorption est rapide pendant les 50 premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps. Pour les temps de contact élevés la molécule a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant pour le reste de la quantité non adsorbée est

interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés). [97]

IV.2 Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption

Les représentations des équilibres des isothermes d'adsorption les plus couramment employées sont celle de Langmuir et de Freundlich. Le but de cette modélisation est de décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption.

IV.2.1 Modèle de Langmuir

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir 1 sont rassemblés dans le tableau 7.

$$1/q_e = f(1/C_e) \dots \dots \dots (1)$$

Tableau 7: Les paramètres de modèle de Langmuir 1.

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$1/c_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)
5	0.515957	0.303901	1.938144	3.290548
10	0.904255	0.62695	1.105882	1.595023
20	1.388298	1.248582	0.720307	0.800909
30	1.75	1.806988	0.571429	0.553407
40	1.920213	2.669149	0.520776	0.374651

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption de BM par CA en utilisant l'équation de Langmuir est présentée sur la courbe suivante :

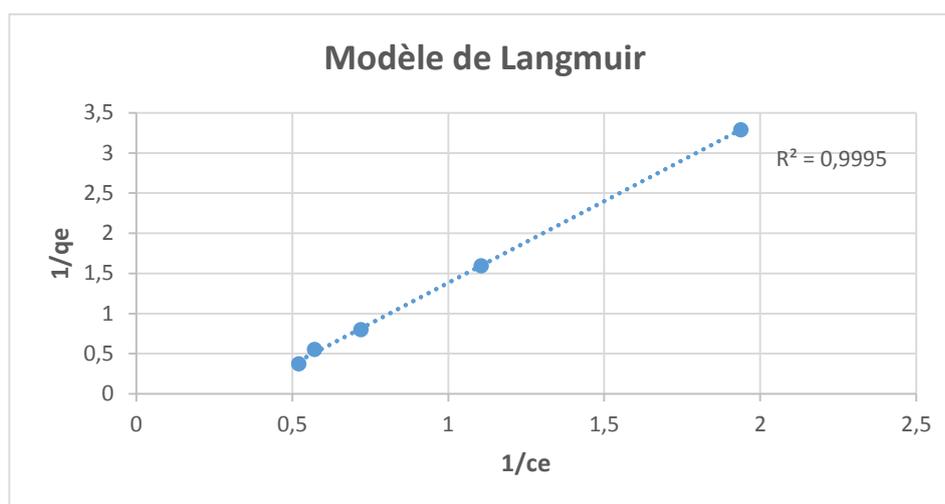


Figure 27: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Langmuir.

- D'après la courbe on a :

$$1/q_e = 2,0344(1/C_e) - 0,6531.....(2)$$

IV.2.2 Modèle de Freundlich

Les paramètres équationnels de modèle de Freundlich sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8: Les paramètres de modèle de Freundlich.

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$ (mg/l)	$\ln q_e$ (mg/g)
5	0,515957	0,303901	-0,66173	-1,19105
10	0,904255	0,62695	-0,10064	-0,46689
20	1,388298	1,248582	0,328078	0,222008
30	1,75	1,806988	0,559616	0,591661
40	1,920213	2,669149	0,652436	0,98176

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM par les CA à l'aide de la relation de Freundlich est présentée sur la courbe :

D'après les deux figures précédentes, on observe que les coefficients des corrélations obtenues par le modèle de Langmuir 1 et modèle de Freundlich sont respectivement : $R^2 = 0,999$ et $R^2 = 0,98$, cela indique que les deux modèles sont convenables, mais le modèle de Langmuir 1 est le meilleur pour les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM.

IV.3 Cinétique d'adsorption de BM

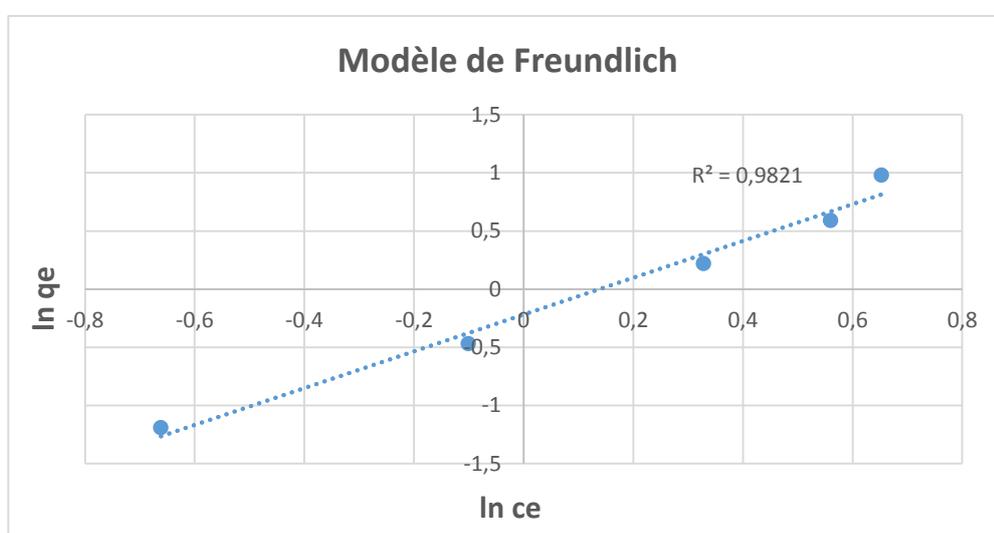


Figure 28: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Freundlich.

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre du colorant BM et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; les modèles cinétiques de premier et de second ordre.

IV.3.1 Modèle cinétique de 1^{er} ordre

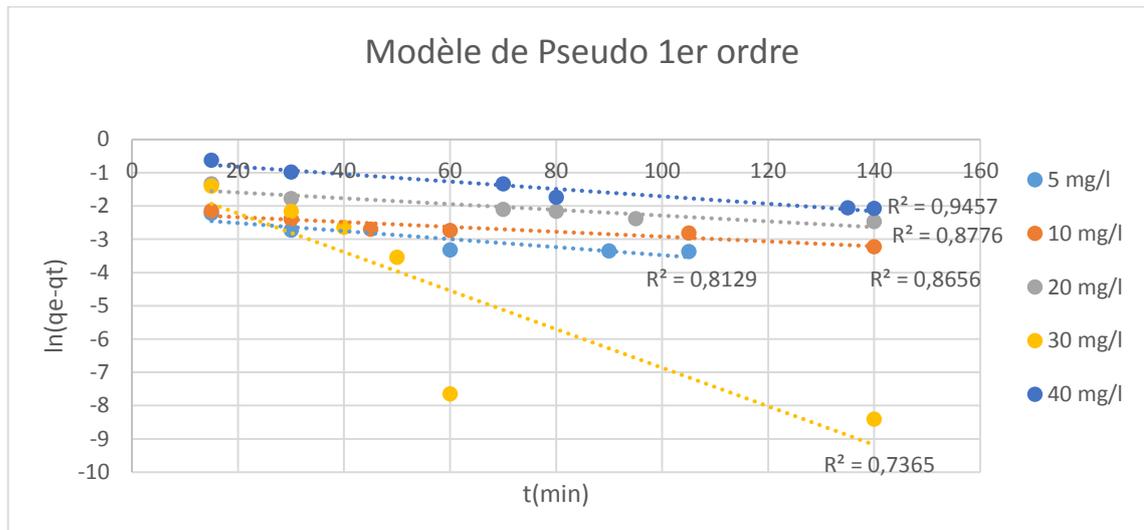


Figure 29: Modèle de Pseudo 1^{er} ordre.

IV.3.2 Modèle cinétique de 2^{eme} ordre

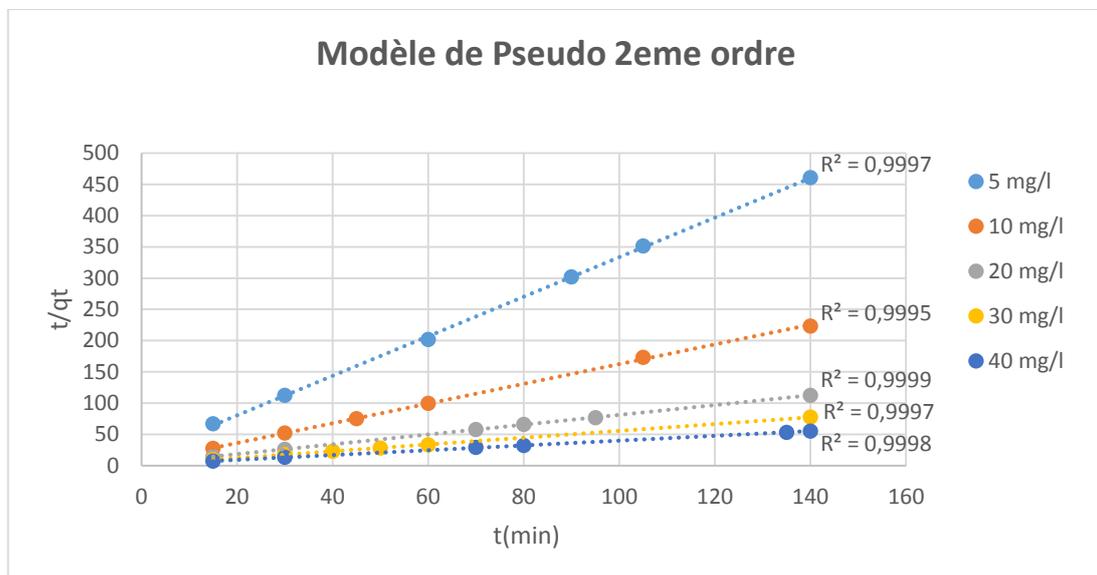


Figure 30: Modèle de Pseudo 2^{eme} ordre.

D'après les résultats, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo première ordre et pseudo deuxième ordre, montrent que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorbant étudié.

IV.4 Optimisation d'adsorption de BM

Le calcul des coefficients de régression avec les données codées est fourni par le logiciel MINITAB version 19, et la surface de réponse tracée avec logiciel design expert 11.

IV.4.1 Analyse des réponses (Q_m , ΔC et R)

IV.4.1.1 Plan 1 : analyse de la réponse Q_m

➤ Analyse de la variance

Tableau 9: Coefficients de régression estimés pour la Q_m (Unité courante).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	149,633	16,6259	13,42	0,005
Linéaires	3	112,078	37,3594	30,15	0,001
C	1	39,765	39,7648	32,10	0,002
m	1	70,248	70,2479	56,70	0,001
pH	1	2,066	2,0656	1,67	0,253
Carré	3	19,210	6,4033	5,17	0,054
C*C	1	0,668	0,6676	0,54	0,496
m*m	1	17,886	17,8864	14,44	0,013
pH*pH	1	0,020	0,0200	0,02	0,904
Interaction à 2 facteurs	3	18,345	6,1150	4,94	0,059
C*m	1	16,824	16,8238	13,58	0,014
C*pH	1	0,748	0,7484	0,60	0,472
m*pH	1	0,773	0,7727	0,62	0,465
Erreur	5	6,195	1,2389		
Inadéquation de l'ajustement	3	6,194	2,0646	4477,72	0,000
Erreur pure	2	0,001	0,0005		
Total	14	155,828			

Tableau 10: Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,967547	94,59%	91,59%	76,14%

D'après le tableau 9, le modèle était très significatif en raison d'une valeur de probabilité très faible ($p = 0,005$) comme indiqué par l'ANOVA des modèles de régression. D'autre part, l'ensemble des effets linéaires avec la valeur de $P = 0,001$ indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les facteurs principaux (C et m), La conversion varie donc selon les termes linéaires.

- Il Ya un effet significatif pour l'interaction : $C \times m$.

D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 10, on constate que :

- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 94,59\%$, et la statistique R-carré ajustée $R^2_{\text{Ajusté}} = 91,59\%$, les deux sont bonnes et très proches a 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et défini bien le comportement réel du système.
- $R^2_{\text{prév}} = 76,14\%$, Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.
 - Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant.

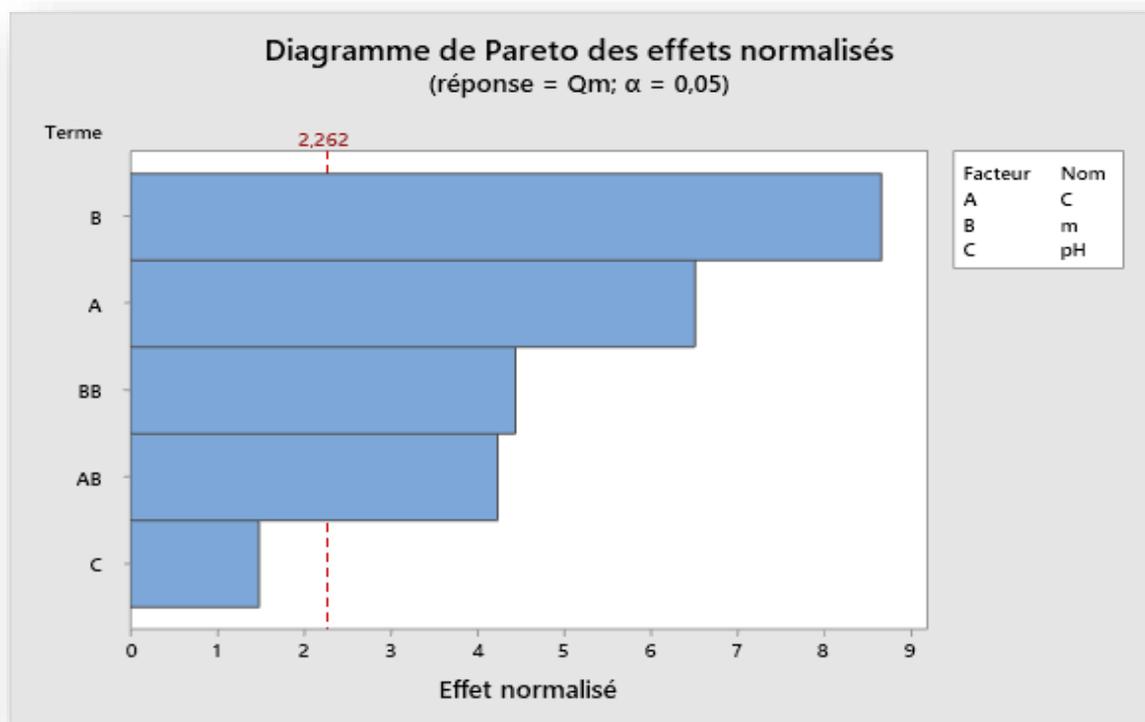


Figure 31: Diagramme de pareto des effets normalises pour la reponse Qm.

➤ **Equation de régression en unités non codées**

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes restants sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$Q_m = 2,60 + 0,2806 C - 9,46 m + 0,1129 pH + 5,27 m * m - 0,1803 C * m$$

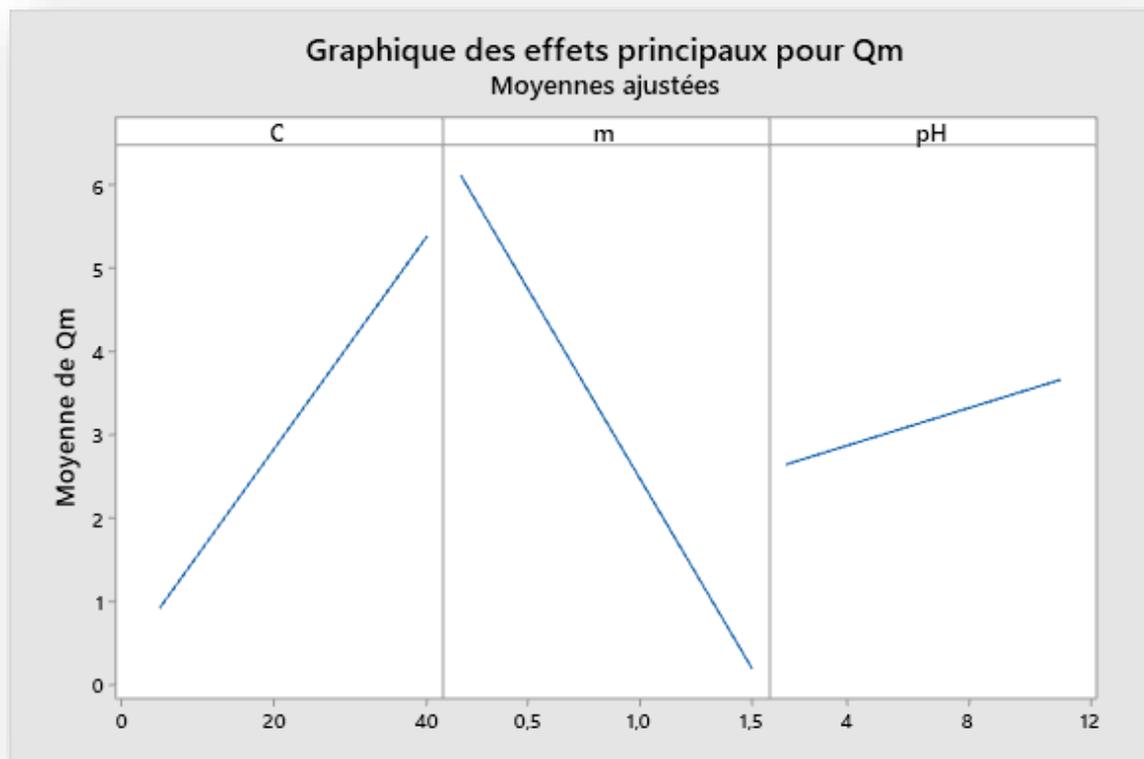


Figure 32: Graphique des effets principaux pour Qm.

La figure 32 montre que :

- L'effet de concentration est supérieur que l'effet de m et l'effet de pH.
- L'effet de pH et de C sont positifs au contraire l'effet de m est négatif.

Et d'après les études antérieures, dans lequel il a été observé que :

- ✓ **Effet de concentration initiale** : L'augmentation de la concentration initiale en colorant conduit à une augmentation de la sorption de BM.
- ✓ **Effet de la masse** : Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites

d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement.

Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [98].

- ✓ **Effet de pH :** Les résultats obtenus montre que la quantité adsorbé augmente avec l'augmentation de pH , Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH , la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [99].

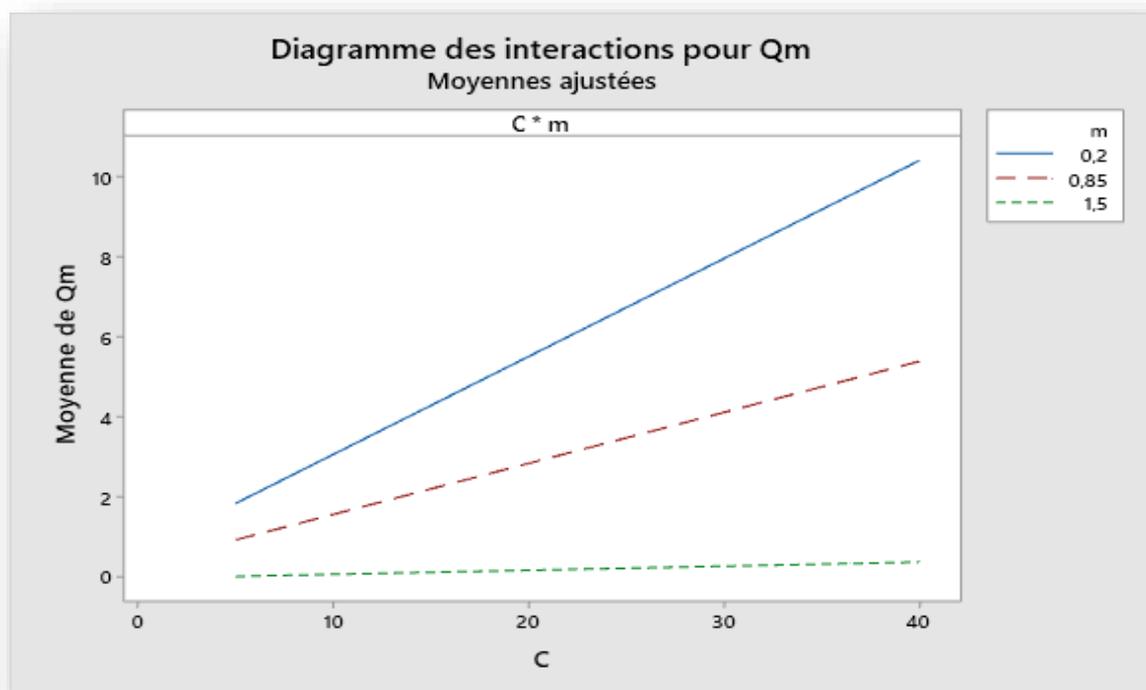


Figure 33: Diagramme des interactions entre C et m pour Q_m .

➤ La validation du Modèle

Les conditions de Q_m obtenu à l'aide du modèle au niveau haut des facteurs étaient les suivantes :

Tableau 11 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
C	40
m	1,5
pH	11

Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse de ($Qm = 1,73436$), pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédant, où la valeur résultante est de ($Qm=1,949714$).

Tableau 12: la valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
Qm (mg/g)	1,73436	1,949714

D'après le tableau 12, On observe que la réponse Qm estimée est proche de la réponse expérimentale, Cela indique que le modèle est bien adapté.

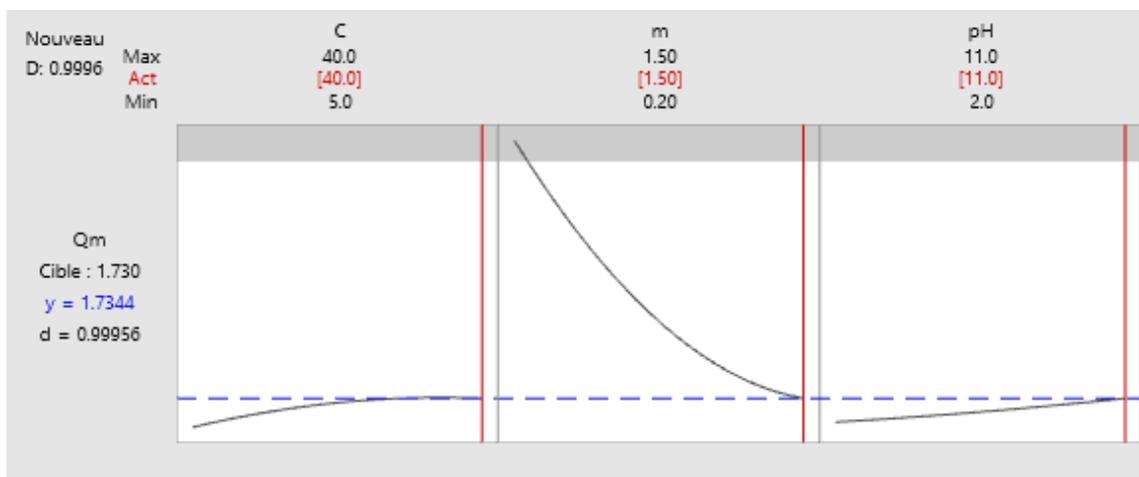


Figure 34: Estimation de la réponse Qm dans le niveau haut des facteurs

La valeur de la désirabilité ($d=0,999$) est très proche a 1, cela indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption dans ces conditions.

➤ **Analyse de la surface de réponse**

Les figures (35, 36 et 37) montrent l'effet de la masse d'adsorbant, le pH et la concentration de BM sur l'adsorption.

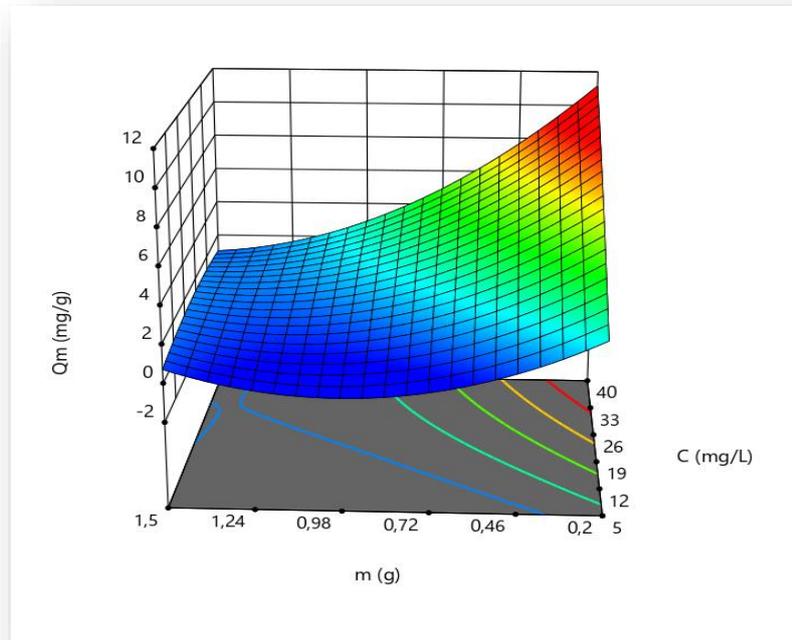


Figure 35: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de concentration sur la Q_m .

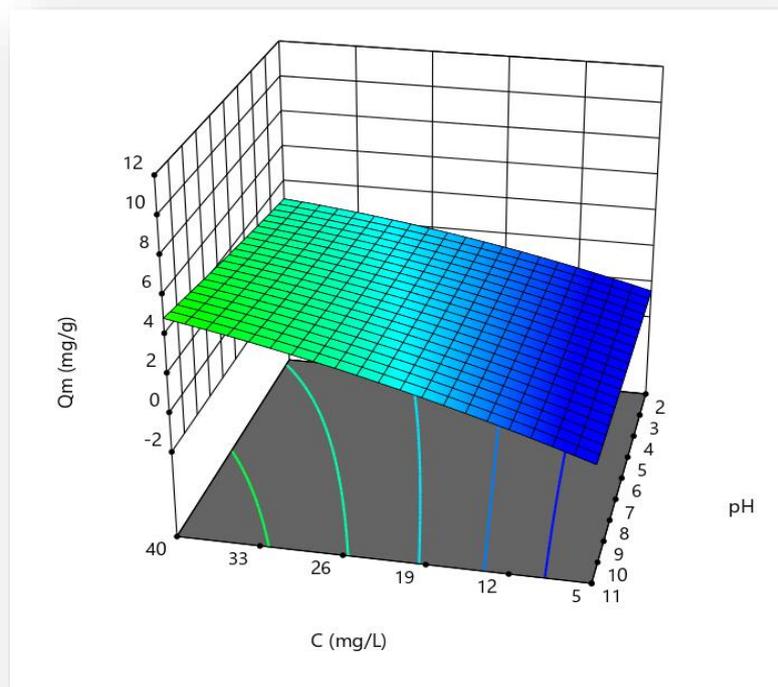


Figure 36: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la concentration et de pH sur la Q_m .

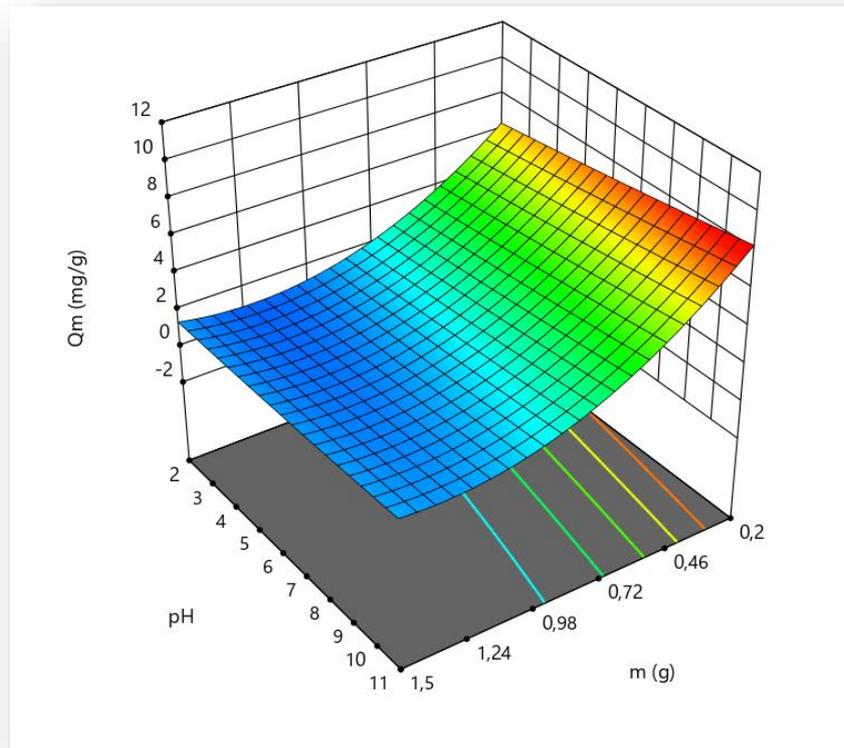


Figure 37: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet du pH et de la masse sur la Q_m .

- Ces figures montrent les effets de deux facteurs sur la réponse Q_m à la fois, dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

IV.4.2 Analyse de la réponse ΔC

➤ Analyse de la variance

Tableau 13: Analyse de la variance du modèle quadratique de surface de réponse pour la variation de concentration ΔC .

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	1403,11	155,90	45,33	0,000
Linéaires	3	1308,60	436,20	126,82	0,000
C	1	1207,44	1207,44	351,06	0,000
m	1	34,30	34,30	9,97	0,025
pH	1	66,85	66,85	19,44	0,007
Carré	3	16,18	5,39	1,57	0,307
C*C	1	11,03	11,03	3,21	0,133
m*m	1	1,13	1,13	0,33	0,591
pH*pH	1	5,87	5,87	1,71	0,248
Interaction à 2 facteurs	3	78,33	26,11	7,59	0,026
C*m	1	24,09	24,09	7,00	0,046
C*pH	1	54,07	54,07	15,72	0,011
m*pH	1	0,17	0,17	0,05	0,834
Erreur	5	17,20	3,44		
Inadéquation de l'ajustement	3	17,13	5,71	171,41	0,006
Erreur pure	2	0,07	0,03		
Total	14	1420,31			

Tableau 14: Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
1,93067	97,64%	96,33%	92,42%

D'après le tableau 13 Le modèle était très significatif en raison d'une valeur de probabilité très faible ($p \leq 0,005$) comme indiqué par l'ANOVA des modèles de régression. D'autre part, l'ensemble des effets linéaires avec la valeur de $P \leq 0,0001$ indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les facteurs principaux (C, m et pH), La conversion varie donc selon les termes linéaires.

Il Ya un effet significatif pour les deux interactions : $C \times m$ et $C \times pH$.

D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 14 on constate que :

- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 97,64\%$, et la statistique R-carré ajustée $R^2_{\text{Ajusté}} = 96,33\%$, les deux sont bonnes et très proches a 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et définit bien le comportement réel du système.
- $R^2_{\text{prév}} = 92,42\%$, Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.
 - Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant.

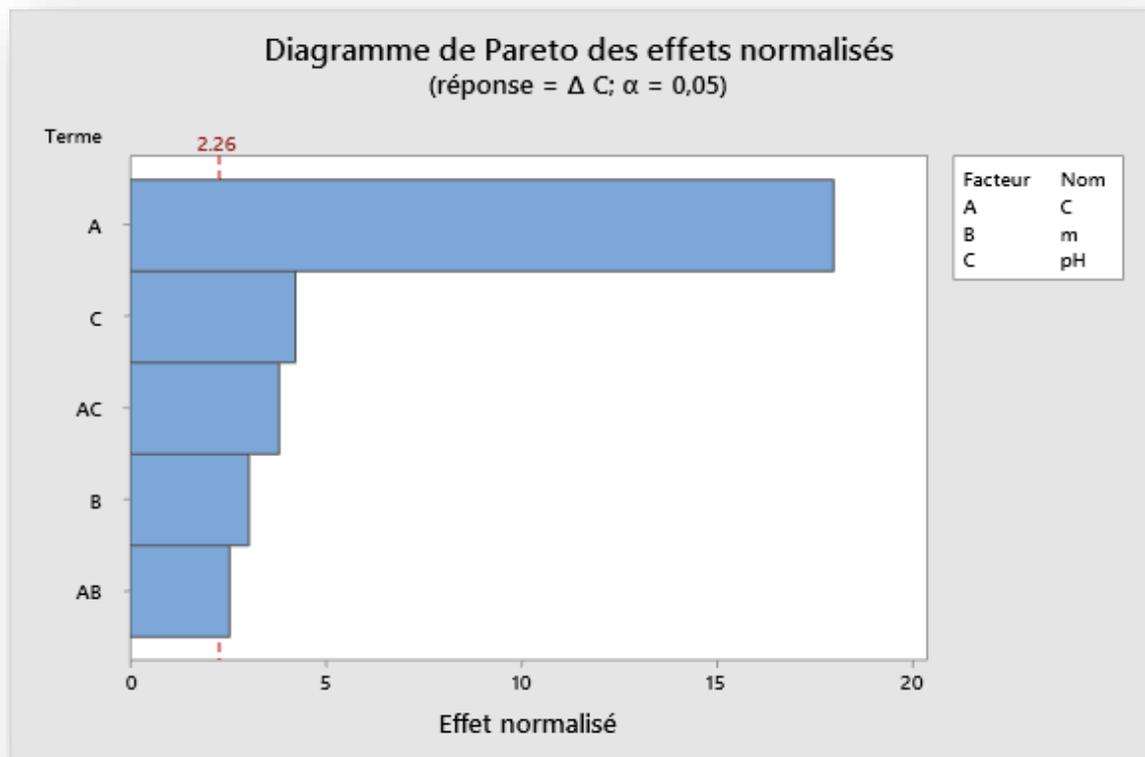


Figure 38: Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse ΔC .

➤ **Equation de régression en unités non codées**

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$\Delta C = 4,82 + 0,215 C - 1,67 m - 0,408 \text{ pH} + 0,2157 C*m + 0,0467 C*\text{pH}$$

➤ Les principaux effets et interactions qui influent sur ΔC

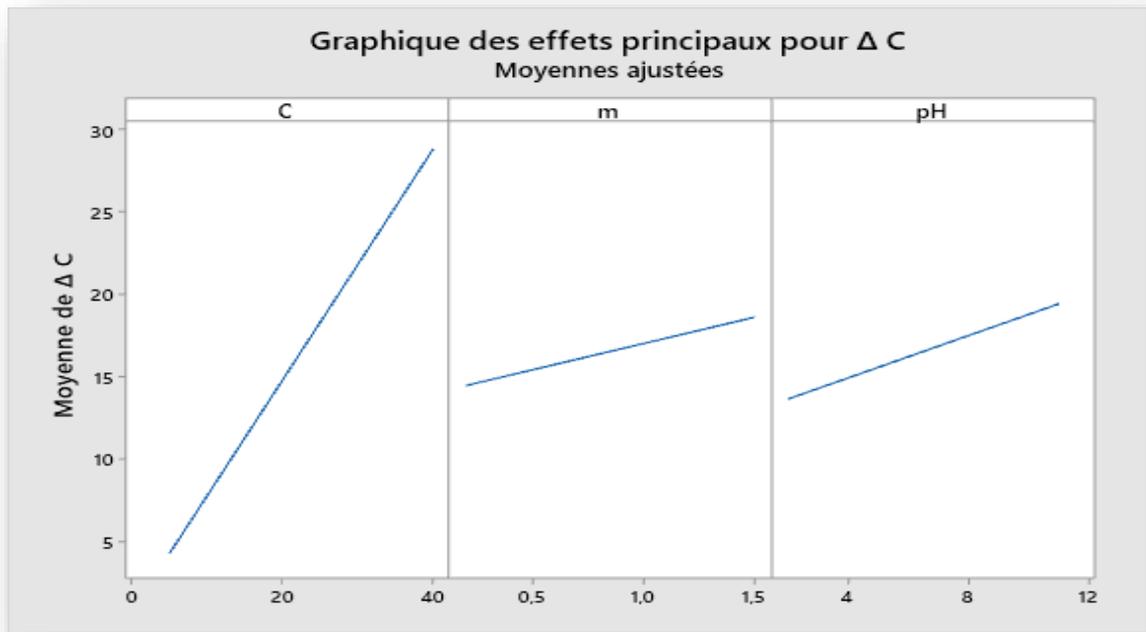


Figure 39: Graphique des effets principaux pour ΔC .

✚ D'après la figure 39, On remarque que l'effet des trois facteurs est positif et l'effet de concentration est plus significatif que l'effet de pH et m .

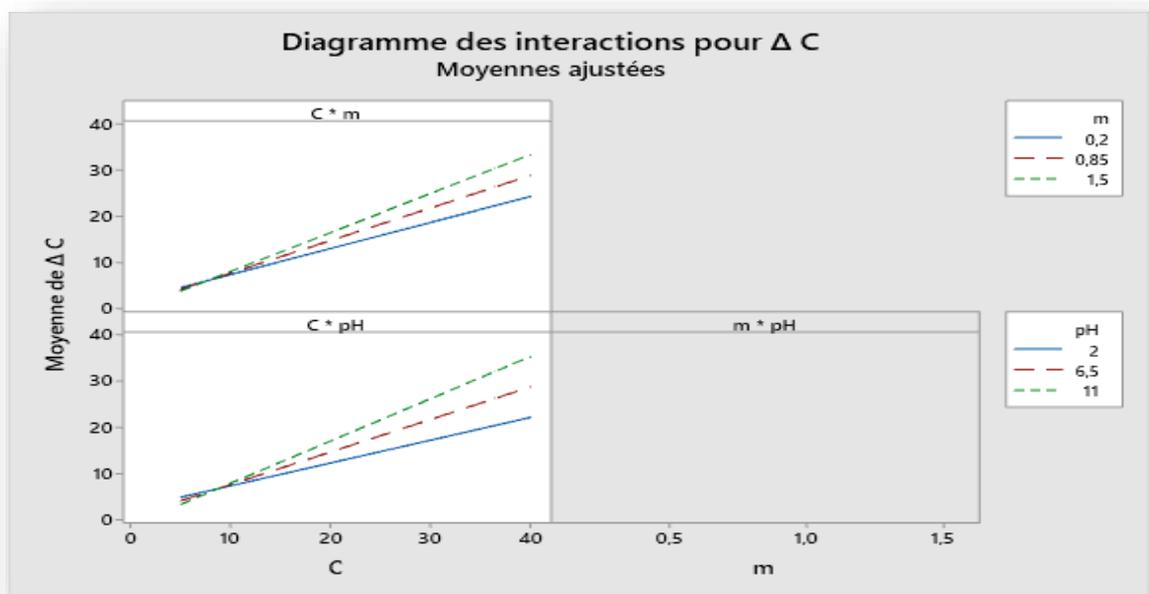


Figure 40: Diagramme des interactions pour ΔC .

➤ **La validation du Modèle**

Les conditions de ΔC obtenu à l'aide du modèle au niveau haut étaient les suivantes :

Tableau 15 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
C	40
m	1,5
pH	11

- ✚ Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse de ($\Delta C = 38,06$), pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédant, où la valeur résultante est de ($\Delta C = 37,81$).

Tableau 16: la valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
ΔC	38,06	37,81

- ✚ D'après le tableau 16, On observe que la réponse ΔC estimée est très proche de la réponse expérimentale, Cela indique que le modèle est bien adapté.

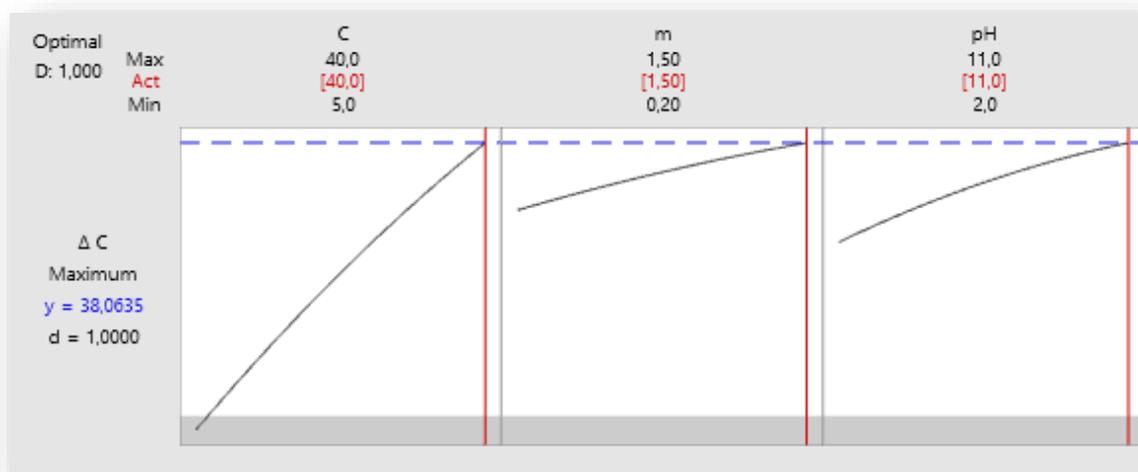


Figure 41: Optimisation de la réponse ΔC .

- ✚ La valeur de la désirabilité ($d=1$) indique que le modèle est validé et que le modèle est bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal.

➤ **Analyse de la surface de réponse**

Les figures (42, 43 et 44) montrent l'effet de la masse d'adsorbant, le pH et la concentration de BM sur l'adsorption.

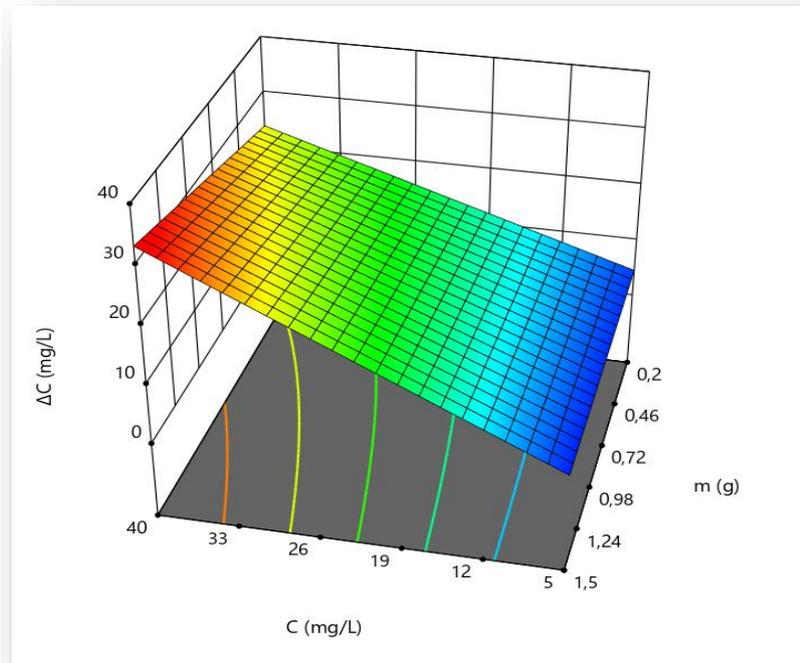


Figure 42: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de concentration sur la ΔC .

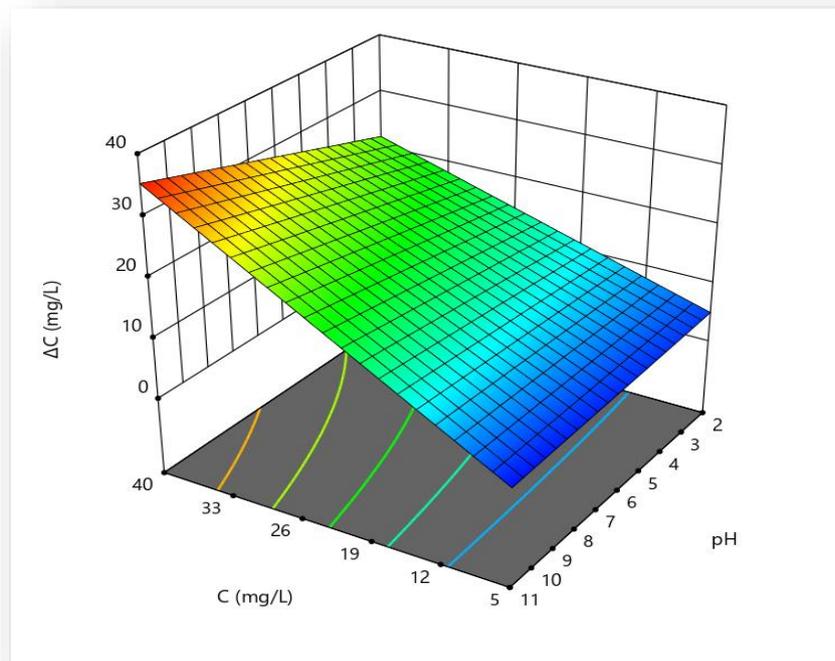


Figure 43: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet du pH et de concentration sur la ΔC .

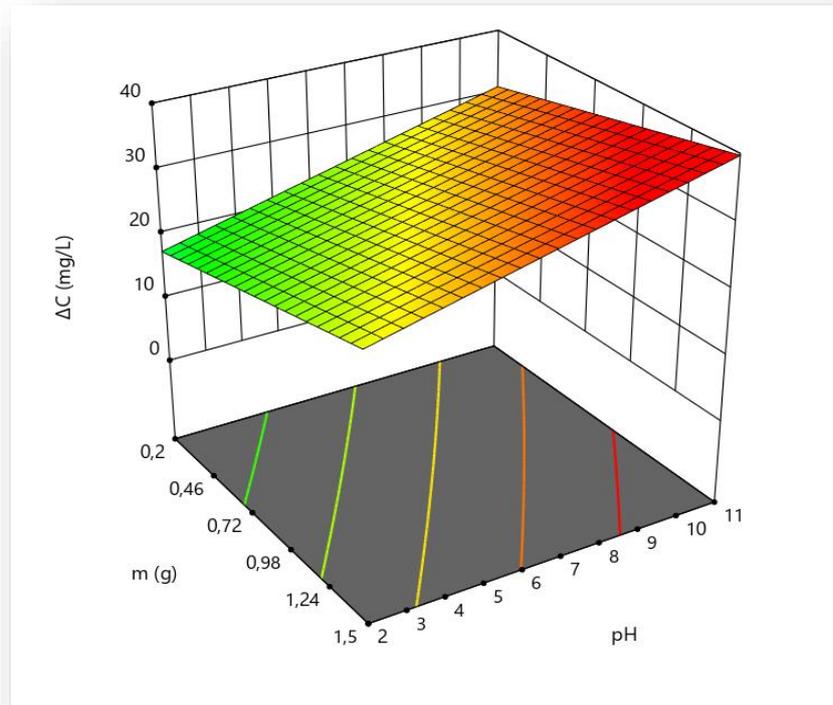


Figure 44: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la masse et de pH sur la ΔC .

- ✚ Ces figures montrent les effets de deux facteurs sur la réponse ΔC à la fois, Dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

IV.4.2 Plan 2 :Analyse de la réponse R

- A partir de première optimisation de ΔC nous avons lancer le 2^{eme} plan d'expérience pour mesurer le rendement de notre étude par la variation des trois autres facteurs suivantes : Temperature , force ionique (concentration de $NaCl$) et vitesse d'agitation .
- Les facteurs fixés sont :

Tableau 17: les facteurs fixés .

m de dechet (g)	C de BM (mg/l)	pH
1,5	40	11

➤ Analyse de la variance

Tableau 18: Analyse de la variance du modèle quadratique de surface de réponse pour le rendement R.

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	181,123	20,1248	107,54	0,000
Linéaires	3	145,693	48,5645	259,52	0,000
T	1	9,233	9,2331	49,34	0,001
C	1	51,320	51,3203	274,24	0,000
VA	1	85,140	85,1401	454,97	0,000
Carré	3	31,493	10,4978	56,10	0,000
T*T	1	1,300	1,2997	6,95	0,046
C*C	1	2,771	2,7714	14,81	0,012
VA*VA	1	25,331	25,3308	135,36	0,000
Interaction à 2 facteurs	3	3,936	1,3121	7,01	0,031
T*C	1	0,784	0,7837	4,19	0,096
T*VA	1	0,110	0,1100	0,59	0,478
C*VA	1	3,043	3,0427	16,26	0,010
Erreur	5	0,936	0,1871		
Inadéquation de l'ajustement	3	0,915	0,3050	29,61	0,033
Erreur pure	2	0,021	0,0103		
Total	14	182,059			

Tableau 19: Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,511223	99,00%	97,99%	95,07%

D'après le tableau 18 Le modèle était très significatif en raison d'une valeur de probabilité très faible ($p \leq 0,0001$) comme indiqué par l'ANOVA des modèles de régression. D'autre part, l'ensemble des effets linéaires avec la valeur de $P \leq 0,0001$ indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les facteurs principaux (T, C et VA), La conversion varie donc selon les termes linéaires.

- Il y a un effet quadratique pour le carré VA*VA tel que la valeur de P est $P \leq 0,0001$.
- Il y a un effet significatif pour l'interaction : $C \times VA$.

D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 19 on constate que :

- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 99,00\%$ est bonne et $R^2 \text{Ajusté} = 97,99\%$, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté.
- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 99,00\%$, et la statistique R-carré ajustée $R^2 \text{Ajusté} = 97,99\%$, les deux sont bonnes et très proches a 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et définit bien le comportement réel du système.
- $R^2 \text{prév} = 95,07\%$, Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.
 - Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant.

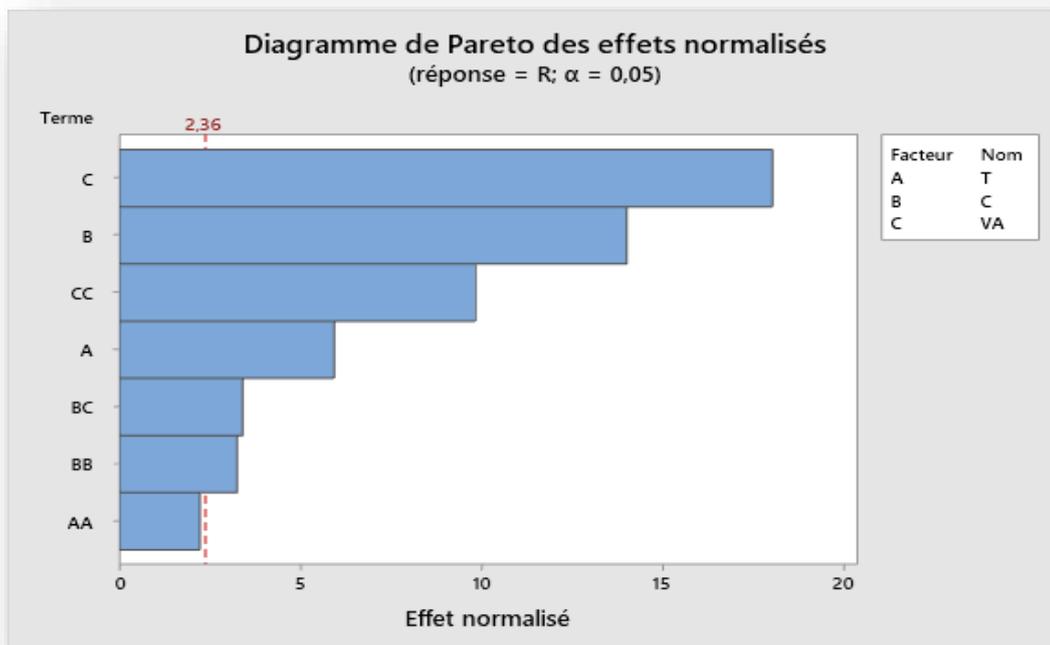


Figure 45: Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse R.

➤ **Equation de régression en unités non codées**

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$R = 91,363 + 1,074 T - 2,533 C + 3,262 VA + 0,593 T*T + 0,866 C*C - 2,619 VA*VA + 0,872 C*VA$$

➤ Les principaux effets et interactions qui influent sur R

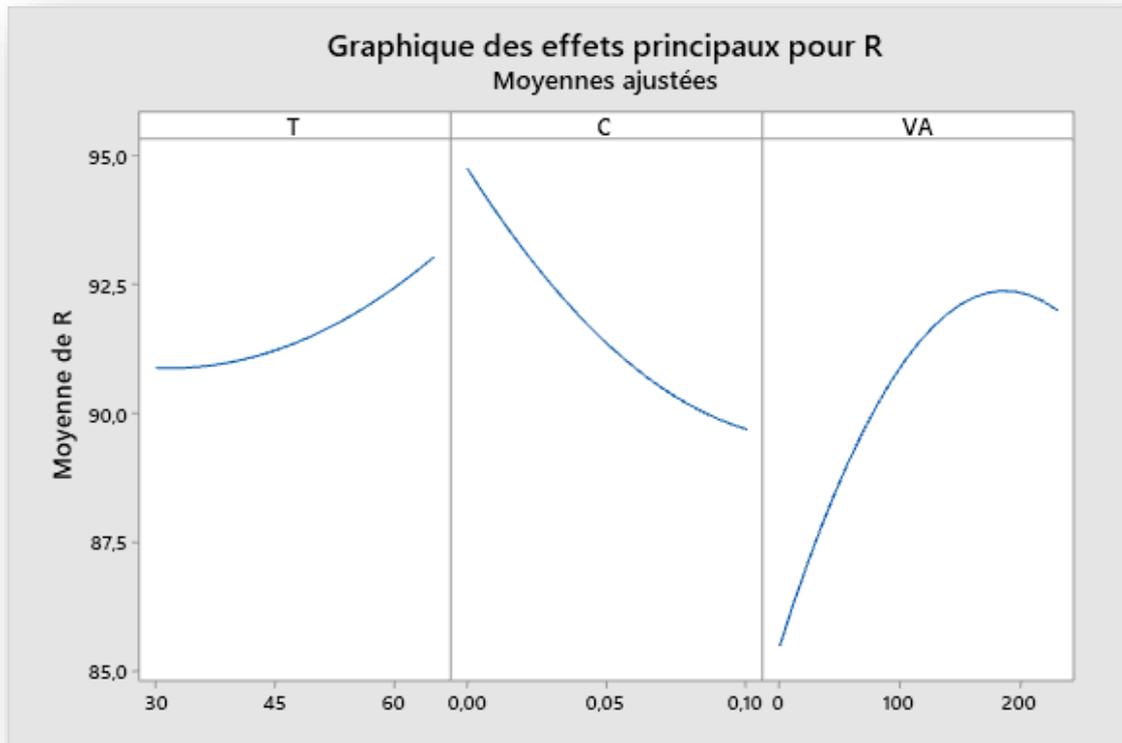


Figure 46: Graphique des effets principaux pour R.

D'après la figure 46, on observe que :

- ✚ L'effet de la température est positif et très intéressante et significatif pour le rendement tel qu'il contribue à l'augmentation du rendement de la valeur 90 à 92,5. Au contraire, on note que l'effet de la concentration de Na Cl contribue à diminuer le rendement de la valeur 95 à 90 qui s'indique que le rendement Affecté par les sels minéraux.
- ✚ L'effet de la vitesse d'agitation VA est le plus significatif et intéressante tel qu'il contribue à l'augmentation du rendement de la valeur 85 à 92,5.

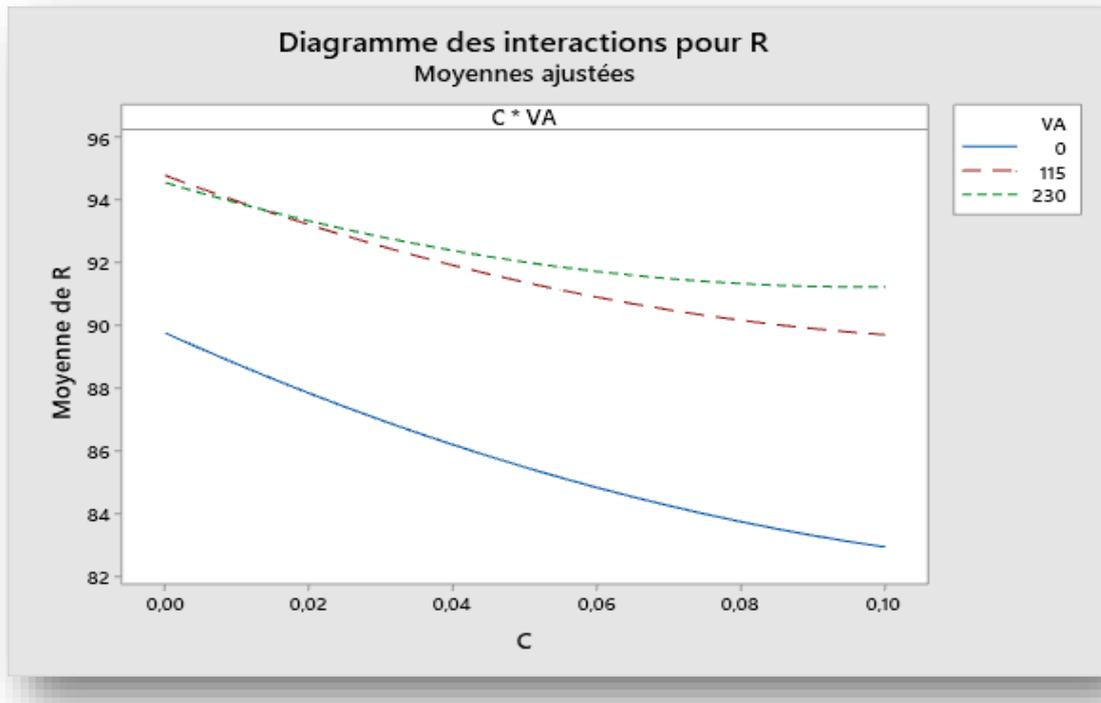


Figure 47: Diagramme des interactions pour R.

➤ **La validation du Modèle**

Les conditions de R obtenu à l'aide du modèle au niveau haut étaient les suivantes :

Tableau 20 : les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
T	65
C	0
VA	167,273

Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse maximale de (**R =96,97**), pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédentes, où la valeur résultante est de (**R =96,78**).

Tableau 21: la valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
R	96,97	96,78

- ✚ D'après le tableau 21, On observe que la réponse R estimée est très proche de la réponse expérimentale, Cela indique que le modèle est bien adapté.

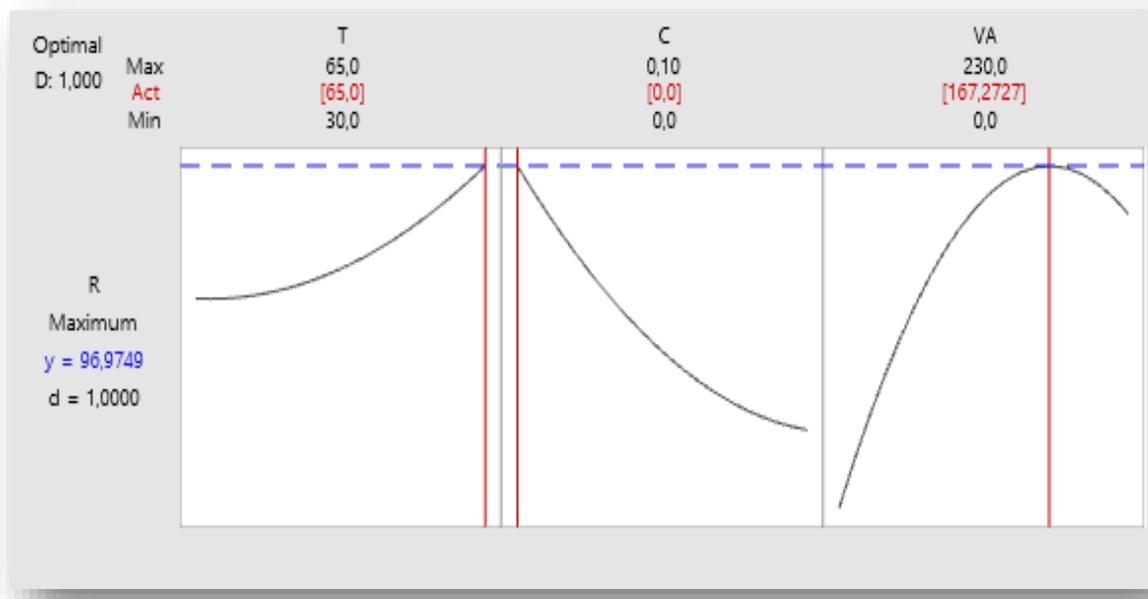


Figure 48: Optimisation de la réponse R.

- ✚ La valeur de la désirabilité (d=1) indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal.

➤ **Analyse de la surface de réponse**

Les figures (49, 50 et 51) montrent l'effet de la masse d'adsorbant, le pH et la concentration de NaCl sur l'adsorption.

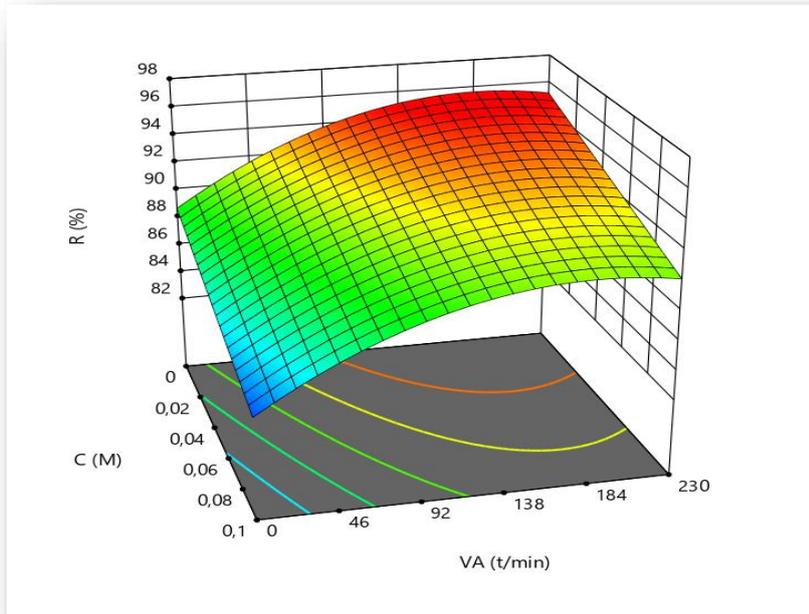


Figure 49: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la C et de VA sur R.

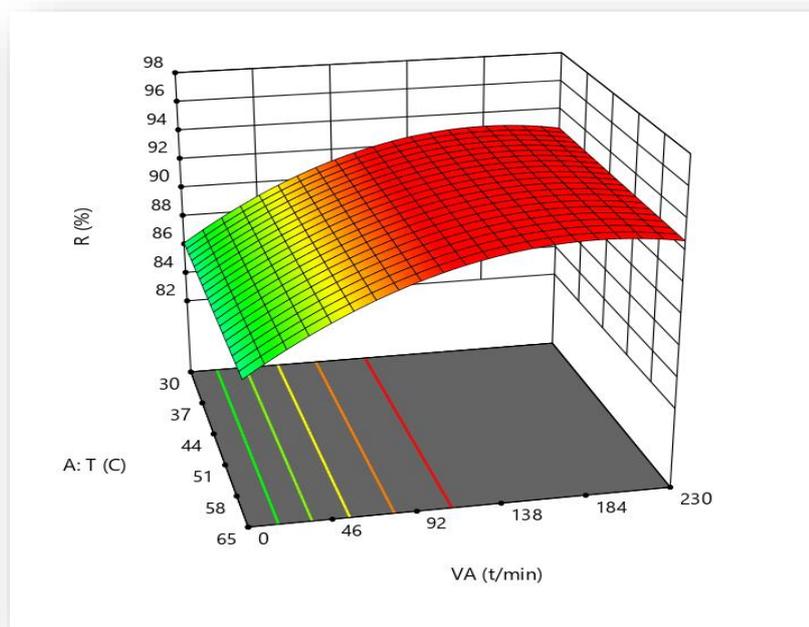


Figure 50: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de VA sur R.

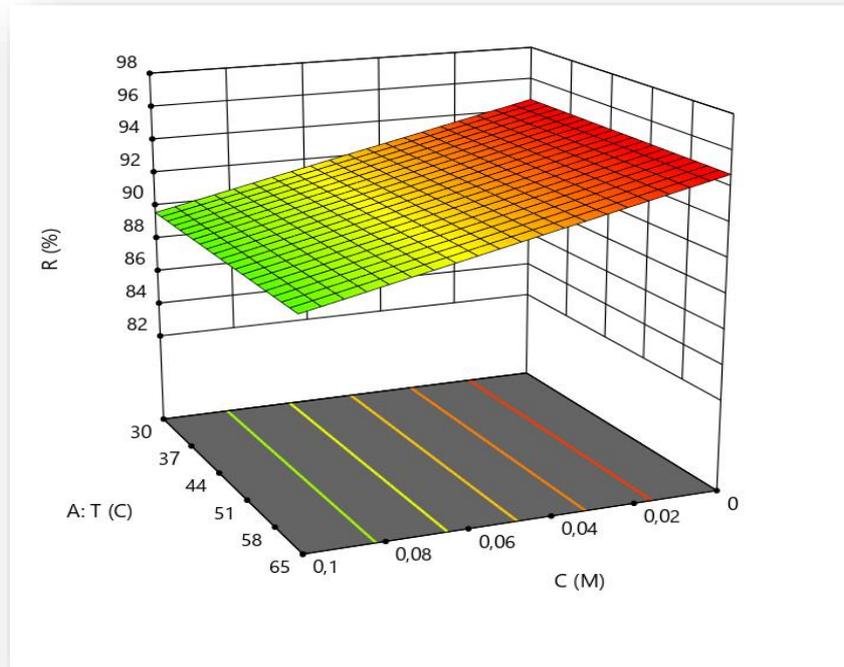


Figure 51: Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de C sur R.

- Ces figures montrent les effets de deux facteurs sur la réponse R à la fois, Dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

D'après les deux plans d'expériences d'optimisation, on constate que nous avons obtenu le meilleur rendement par les niveaux de facteurs suivantes :

Tableau 22 : Tableau des valeurs optimums.

$m(g)$	$C_{BM}(mg/l)$	pH	VA	$C_{NaCl}(mg/l)$	T(C°)
1.5	40	11	167,273	0	65

Conclusion

D'après Les résultats obtenus dans ce chapitre par l'effet de concentration initiale on constate que la concentration est influencée sur la quantité adsorbée. Et on conclure d'après la modélisation de Langmuir et Freundlich et la cinétique d'adsorption, que nôtres résultats expérimentaux est décrit par le modèle de Langmuir et l'ordre d'adsorption est le deuxième ordre.

Les deux plans d'expériences, montrent que le rendement de notre étude qui obtenus par l'optimisation de plan de surface de réponse « BOX-BEHNKEN » est meilleur par les optimums des six facteurs utilises pour atteindre le maximum d'adsorption de BM par CA.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM), qui est un colorant synthétique (cationique) présent dans les effluents d'industrie textile par la technique d'adsorption. L'adsorbant utilisé est les coquilles d'arachide, d'après les essais d'adsorption effectués, il s'est avéré que cet adsorbant est très efficace pour l'élimination de ce polluant en solution aqueuse. Le plan d'expérience adopté «Box- Behnken» qui faciliter notre travail pour obtenir le meilleur rendement d'adsorption, nous obtenu les résultats suivants :

- La cinétique d'adsorption montre que le processus d'adsorption est très rapide et que l'équilibre pourrait être atteint dans les 60 premières minutes.
- La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir et de Freundlich montre que le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux.
- L'étude de la cinétique a révélé que le processus d'adsorption du BM suit le modèle de pseudo second ordre, ceci est clairement confirmé par la valeur de facteur de corrélation proche de l'unité et que la quantité maximale d'adsorption calculée et expérimentale présente le même ordre de grandeur.
- Dans le premier plan d'expérience nous avons étudiée l'analyse des deux réponses : Q_m et ΔC , avec la variation des trois facteurs suivants : la masse de matériau adsorbant de 0,2 à 1,5g, la concentration de bleu de méthylène de 5 mg/l a 40 mg/l, et le pH de 2 à 11 pour étudiés leurs effets sur l'adsorption de BM.
- A partir de la validation des deux modèles mathématiques par les facteurs précédents au niveau haut : $m=1,5g$, $C(BM)=40mg/L$, et $pH=11$, nous avons obtient des valeurs expérimentales de Q_m et ΔC très proches à les valeurs estimées ,et leur valeurs de prédécion sont très bonnes et hauts , cela indique respectivement que les deux modèles mathématiques sont bien adeptès et qu'existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

- Dans le deuxième plan nous avons fixé les facteurs précédant au niveau haut et varié les facteurs suivants : la température de 30 C° à 65 C°, la concentration de force ionique de 0 mg/l à 0,1mg/l, et la vitesse d'agitation de 0 tour/min à 230 tour/min, pour étudiée l'analyse de rendement.
- Les deux plans d'expériences, montrent que le rendement de notre étude qui obtenu par l'optimisation de plan de surface de réponse « BOX-BEHNKEN » est meilleur par des six facteurs suivants : masse de matériau adsorbant 1,5 (g), concentration de bleu de méthylène 40 (mg/ l), pH 11, température (65 C°), concentration de force ionique 0 (mg/l), vitesse d'agitation 165 (tour/min) qu'ils utilisent pour atteindre le maximum d'adsorption de BM par CA.
- Par l'analyse des deux plans d'expériences, nous avons obtient un rendement de 97% par la biosorption.
- Les coquilles d'arachides nous a permis d'obtenir d'excellents résultats pour l'adsorption de BM.
- L'étude nous a permis de modéliser et de simuler trois types de résultats : Q_m , ΔC et R , cela nous a également donné l'effet des facteurs qui l'affectent. Les modèles mathématiques de trois réponses permettre d'obtenir un nombre infini des résultats lorsque en attribuant une valeur à chaque facteur dans son intervalle spécifié.

Références Bibliographiques

References

- [1] **F.Benamraoui** , (2014),Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.
- [2] **Adjaoud,Samira**, (2018),Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel.
- [3] **N. bouanimba** , (2009). modelisation et optimisation de la cinetique de degradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse.
- [4] **Batzias F.A. et D.K. Sidiras**, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208-1217,
- [5] **Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad** , (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.
- [6] **Ghosh D. et K.G. Bhattach aryya**, (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300.
- [7] <http://webphysique.fr/colorant/>.
- [8] **WELHAM A**, (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour*, Vol 116, p140-143
- [9] **YAO-TUNG L, WENG C H, CHEN F Y**, (2008).Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, Vol 64, p26-30.
- [10] **VIPASIRI V, SHAOMIN L, JIN B., CHRIS W K., SAINT C**, (2009). Adsorption of congo red by three Australian kaolins, *ELSEVIER, Applied Clay Science*, Vol 43, p465–472.
- [11] **INRS**, (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.

- [12] **Robert d., Parra s., Pulgarin C., Krzton a., Weber j.v.**, (2000). *appl. surf. sci.*, vol 167, p51-58.
- [13] **Guillard c ,Lachheb h ,Houas a,Ksibi m,Elaloui m,Herrmann j.m.**, (2003)..*Photochem.Photobiol. A: Chem*, Vol 158, p27-36.
- [14] **Barka N**, (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [15] **Mansouri L**, (2010).Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba.
- [16] **Amalric L.,Guillard C., Blanc-Brude P., Pichat P.** (1996). *Water Res*,Vol 30, p 1137-1142.
- [17] **Errais E**, (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [18] **Weber JR W J., Vanvliet Bm**, (1980).Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Mic.
- [19] **Reddy M C**, (2006).Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, *J. Sci. Ind. Res*, Vol 65, p443-446.
- [20] **Salleh M A M, Mahmoud d K, Karim W A, Idris A**, (2011).Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, p1-13.
- [21] **Shore J**, (1990),*Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants*. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.

- [22] **Benaissa A**, (2012), Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36.
- [23] **Chowdhury A K., Sarkar A D., Bandyopadhyay A**, (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, Vol 37, p581–591.
- [24] **Bouafia S**, (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101.
- [25] **Rais A., Rajeev K**, (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using baël shell carbon , *Applied Surface Science*, Vol 257, p1628–1633.
- [26] **Kebiche O**, (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.Djasser. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine, p22-29.
- [27] **Walsh G E., Bahner L H., Hounig W B**, (1980). *Env. Pollut. Ser*, Vol 21, p169-179.
- [28] **Baghriche O**, (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri constantine, p 24-35.
- [29] **Meink F, Stoof H., Kohschuter H**, (1977). *Les eaux résiduaires industrielles* , Masson 2ème édition, p14-15.
- [30] **Milano J C**, (1995). *Environ. Technol*, Vol 16, p329-341.
- [31] **Zhenhu H., Hui c., Feng J., SHOUJUN Y.**, (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 173, p292–297..

- [32] **Cunningham J, AL-Sayyed G, Srijaranai S**, (1994). Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, *Aquatic and surface photochemistry*, CRC Press, Vol 2, p17-18.
- [33] **Lin H F, Ravikrishna R, Valsaraj K T**, (2002). *Sep. Purif. Technol*, Vol 28, p87-102.
- [34] **Mane VS, Mall id, Shrivastava VC**, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments*, 73:269.
- [35] **Xu Y, Langford C H**, (2000). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133, p67-71.
- [36] **Enriquez R, Pichat P**, (2001). *Langmuir* Vol 17, p6132-6137.
- [37] **Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W**, (2000). *Appl Catal, B-Environ*, Vol 26, p193-206.
- [38] **Lambert S D, Graham n J D, Sollars C J, Fowler G D**, (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol*, Vol 36, p173-180.
- [39] **Taylor J S, Jacobs E P**, (1996). *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, Vol 9, p01-09.
- [40] **Calabro V, Pantano G, Kang R, MolinarI R, Drioli E**, (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination*, V 78, n° 2, p257-277.
- [41] **Van der Bruggen, Lejon b, Vandecasteele L**, (2003). Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol*, Vol n°17, p3733-3738.
- [42] **Lucas Vaz JL, Boussaoud A, Aït Ichou Y, Petit-Ramel M**, (1998). *Analisis*, Vol 26, p 83-87.

- [43] **Hammami S**, (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, p 20-32.
- [44] **Mckay G, El-geundi M, Nasser M M**, (1997), b. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. Adsorp. Sci. Technol. Vol15, p251-270.
- [45] **Buxton G V, Grennstock C L, Helman W P, Ross A B**, (1988).Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution, J. Phys. Chem, Vol 17, p513-886.
- [46] **Haag W R, Yao c C D**, (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, Environ. Sci. Technol, Vol 26, p1005-1013.
- [47] **Staehelin J, Hoigné J**,(1982).Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol, Vol 16, p676-681.
- [48] **Wiklund L, Basu S, Miculescu A, et al.** (2007), Neuro- and cardioprotective effects of blockade of nitric oxide action by administration of methylene blue. Ann N Y Acad Sci, 1122: 231-244.
- [49] **Faber P, Ronald A, Millar BW.**(2005), Methylthioninium chloride: pharmacology and clinical applications with special emphasis on nitric oxide mediated vasodilatory shock during cardiopulmonary bypass. Anaesthesia, 60: 575-587.
- [50] **T.M. Wilson**, (1907), The chemistry and staining properties of certains derivatives of themethylene blue, American Journal of Physiology 19, 647-670.
- [51] **F.Z. Saidi** ,(2013), Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée,Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen -, 88 p.

- [52] **F. Larbi** ,(2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA, 126 p.
- [53] **Lamri Naidja**. (2010), Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. p21.
- [54] **Benamraoui Faouzia**. (2014), Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.
- [55] **Desjardins R.** (1990), Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal .
- [56] **El Azzouzi M**, (1999), Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- [57] **Arias M, Barral M. T, Mejuto J. C., J.** (2002), Chemosphere, 48, 1081–1088.
- [58] **Mechrafi E.** (2002), Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat.
- [59] **R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann.** (1980), Agron 31 385-427.
- [60] **M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C.** (1998) Moreno-Castilla, Langmuir 14 1880-1886.
- [61] **N. Senesi**, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer.
- [62] **Oubagha N**, (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloudammeri, tizi ouzou, p22-23.
- [63] **Abouzaid A**, (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [64] **Bekouche S**, (2003), Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère.

- [65] **Nouzha Bouziane.** (2007), Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.
- [66] **Gao J. P, Maguhn J, Spitzauer P,J.** (1998). *Water Research*,32, 1662-1672.
- [67] **Pussemier L,J.** (1978). *Revue de l'agriculture*,31, 405-411.
- [68] **Senesi N,J.** (1992). *The science of the total environment*, 123-124, 63-76.
- [69] **El M'rabet M,** (2002), Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, agadir.
- [70] **Seiber J. N,** (1987), (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J., *Acs. Symposium series*, N° 336, 80-105.
- [71] **Giles C H, Smith d,** (1974). *Colloid Interf, Sci*, Vol 47, p755-765.
- [72] **N'guessan Joachim Krou.** (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. P39.
- [73] **Salima, A.-O. and S.A. Yasmina,** (2010) .Élimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) in *Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie, Université A. MIRA - Béjaïa*.
- [74] **Omar, S,** (2018), Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium.
- [75] **Ahlem, D.B,** (2017), Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier., universite larbi ben m'hidi oum el bouaghi faculte des sciences et des sciences appliquees.
- [76] **Selmani.O,** (2018), Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium. Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana Faculté des Sciences et de la Technologie.

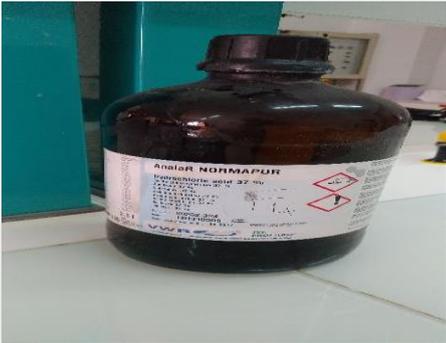
- [77] **Khelfaoui, W, W. Garti, and T. Ikhlef**, (2016), Elimination par adsorption du colorant rouge Congo sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée., Université Abderrahmane Mira-Bejaia.
- [78] **Zohra, B**, (2018). Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif.
- [79] <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/application-of-adsorption/>.
- [80] **Volesky B**, (2007). Biosorption and me. Water Res. 41, 4017–4029.
- [81] **Gadd G.M**, (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental.
- [82] **Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A**, (2013). State of the art for the biosorption.
- [83] **Kaushik P, Malik A**, (2009). Fungal dye decolourization: recent advances and future.
- [84] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/conclusion-j2730v2niv10005.html>.
- [85] **F.D .Ardejani, Kh .Badii, N.Y .Limaee, N.M .Mahmoodi, M .Arami, S.Z Shafaei, A.R .Mirhabibi**, Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent,D.
- [86] **M.R .Fathi, A. Asfaram, A .Farangi**, (2015),Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: isotherms, kinetics and thermodynamic studies, Spectrochim. Acta, Part A 135 364–372.
- [87] **A. N. Venkat., J. B. Rawlings, and S. J. Wright**, (2013),Stability and optimality of distributed model predictive control, In 44th CDC and ECC'05, 6680-668.
- [88] www.aujardin.info/fiches/planter-cacahuetes.php.

- [89] **F. Roussac et A. Roussac**, (1994). Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes, 2ème édition, Edition Masson .
- [90] **Reddad Z**, (2002), Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel – étude expérimentale et modélisation , thèse de doctorats, spécialité science pour l'ingénieur, école nationales des techniques industrielle et des minde Nantes.
- [91] **Jacques GOUPY**, (2006) , Les plans d'expériences.
- [92] **Dr. Yahiaoui Idris** . Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré.
- [93] **Kimouche Karima**, (2008), Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse.
- [94] **Jacques Goupy**, Lee Creighton, Introduction aux plans d'expériences.
- [95] **walter Tinson**, plan d'expériences : constructions et analyses statistiques.
- [96] datascience.eu/fr/mathematiques-et-statistiques/definition-du-r-carre/.
- [97] **Soumia, O**, (2018), Etude de Biosorption de rouge congo en milieu aqueux sur un dechet organique naturel :coquille d'arachides. universite kasdi merbah ouargla.
- [98] **Y. Seki, K.Y**, (2006), Adsorption, (98), P89-100.
- [99] **F. Sakr, A.S, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane**, (2015), Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) 397-406 Sakr et al.I.

Annexes

➤ Produits et matériels

Tableau 22: Propriétés et rôle des produits et des matériels.

Les produits/les matériels	Nom	Propriétés et rôle
	<p>le bleu de méthylène</p>	<p>Appellation chimique : Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium</p> <p>Famille : Colorant basique.</p> <p>Formule brute : $C_{16}H_{18}Cl N_3 S$</p> <p>Masse molaire (g/mol) : 319,85</p> <p>Solubilité dans l'eau (g.L-1) à 20°C : 40</p> <p>Point de fusion (°C) : 190</p> <p>pH : 5,9</p> <p>pKa : 3,8</p> <p>λ_{max} (nm) : 665.</p> <p>Colorant synthétique.</p>
	<p>L'acide chlorhydrique</p>	<p>Masse molaire : 36,461 g/mol.</p> <p>Formule : HCl.</p> <p>Masse volumique: environ $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ à 20 °C (solution à 37 %)</p> <p>Utilisé pour maintenir un pH acide.</p>

	<p>L'hydroxyde de sodium</p>	<p>Masse molaire : 39.997g/mol.</p> <p>Formule : Na OH.</p> <p>Masse volumique : 2.13g/cm³.</p> <p>Utilisé pour rendre la solution basique.</p>
	<p>Spectrophotom ètre UV-Visible (UVILINE 9400C)</p>	<p>Mesure d'absorbance</p>
	<p>pH- mètre</p>	<p>Mesure de pH</p>

	<p>Bain marie</p>	<p>maintenir la température constante</p>
	<p>Thermomètre électronique</p>	<p>Mesure de température</p>
	<p>Agitateur incubateur</p>	<p>Pour l'agitation et maintenir la température constante en même temps.</p>

	étuve	Pour le séchage de déchet.
---	-------	----------------------------

➤ **Les logiciels utilisés**

Design-Expert 11

Design-Expert vous offre les dernières techniques d'analyse de données multivariées et de plans d'expériences, vous permettant ainsi de réduire votre nombre d'expériences, et donc le temps et le coût de développement de vos produits tout en vous assurant les meilleurs process. Il contient également des techniques d'analyse de données multi-variées poussées, de fonctions d'optimisation élaborées et d'outils de visualisation sophistiqués (2D, 3D, rotations).



Figure 52: Design-Expert 11.

Minitab

Minitab aide à repérer les tendances, à résoudre les problèmes et à mieux comprendre les données en proposant une suite complète et performante d'outils d'amélioration de processus, d'analyse statistique et d'auto-apprentissage. Associé à une simplicité d'utilisation sans égale, Minitab facilite plus que jamais la compréhension approfondie des données.



Figure 53: Minitab version 19.

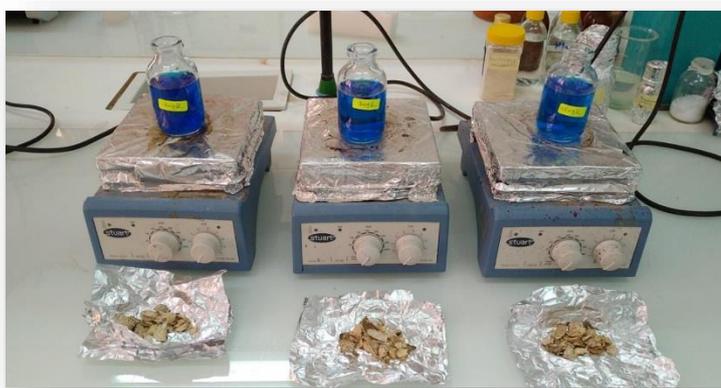


Figure 55: Etude cinétique d'adsorption de BM par la CA.



Figure 54: Série des différentes concentrations de BM.



Figure 56: la masse de CA utilisée.